

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHE Michel

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE, PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE
ELECTRONIQUE, DE LA NATURE ET DE LA REACTIVITE
DES DEFAUTS CREES PAR REDUCTION DU BIOXYDE DE TITANE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 9 Novembre 1968 devant la Commission d'Examen

M. M.	M. PRETTE	Président
	J. JANIN	(Examineurs
	S. J. TEICHNER	
	B. IMELIK	
	P. AVERBUCH	

LYON

1968

https://archive.org/details/IA41552612_0007

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHE Michel

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE, PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE
ELECTRONIQUE, DE LA NATURE ET DE LA REACTIVITE
DES DEFAUTS CREES PAR REDUCTION DU BIOXYDE DE TITANE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 9 Novembre 1968 devant la Commission d'Examen

M. M.	M. PRETTRE	Président
	J. JANIN	(Examineurs
S. J.	TEICHNER	
	B. IMELIK	
	P. AVERBUCH	

LYON

1968

THÈSES

UNIVERSITÉ

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDE

PAR

LE DOCTEUR EN MÉDECINE ET CHIRURGIEN

LE

CHIRURGIEN



Thèse No. 1234

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE, PAR RECHERCHE PARAMAGNETIQUE

ÉLECTRONIQUE DE LA NATURE ET DE LA REACTIVITÉ

DES MÉTAUX CUIVRE ET REACTION DU BICHLORURE DE TITANE

PAR

DR. J. H. VAN DER WOUDE

PROPOSITIONS DÉPOSÉES À LA FACULTÉ

Le 12 Mars 1924

M. M. A. PESTHOF

J. J. J. J.

E. J. J. J.

J. J. J. J.

J. J. J. J.

1924

1924

Doyens honoraires : MM. LONGCHAMON, MOUSSA, GAUTHIER H.

Professeurs honoraires : MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD H.,
DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen : M. BRACONNIER.

Assesseurs : MM. L. DAVID, BOIDIN.

Professeurs :

MM. H. LONGCHAMON

M. PRETTE	: Minéralogie
C. COURTY	: Chimie industrielle
R. KUHNER	: Chimie-Physique
G. MALECOT	: Botanique
R. PARIS	: Mécanique rationnelle et appliquée
J. JANIN	: Chimie minérale
J. FLANDRIN	: Physique générale
R. BERNARD	: Géologie appliquée
V. NIGON	: Physique industrielle
H. GAUTHIER	: Zoologie expérimentale
J. WAUTIER	: Géologie
J. CHOPIN	: Zoologie
J. BRACONNIER	: Chimie biologique
J. CUEILLERON	: Calcul différentiel et intégral
C. EYRAUD	: Chimie
A. SARAZIN	: Chimie minérale
J. BOIDIN	: Physique nucléaire
G. PERES	: Microbiologie et Mycologie
G. MESNARD	: Physiologie
R. GRANDMONTAGNE	: Electronique
A. BOUTILLIER	: Physique
J. LAFOUCRIERE	: Minéralogie
J. DREUX	: Physique nucléaire théorique
S. TEICHNER	: Chimie organique
M. PAVANS de CECCATTY	: Chimie industrielle
J.C. MERLIN	: Zoologie
M. DUFAY	: Chimie analytique
G. PHILBERT	: Physique de l'Atmosphère
R. COHEN-ADAD	: Physique
L. DAVID	: Chimie
J. CHANEL	: Géologie
G. MAURY	: Psychophysiologie
J. DEPRAZ	: Méthodes Mathématiques de la Physique
J. GAUTHIER	: Physique nucléaire
F. GAUME	: Chimie
R. UZAN	: Physique
J.M. LEGAY	: Physique
A. LAFORGUE	: Biologie animale
J. GERMAIN	: Physique
M. CHENEVOY	: Chimie
J. BIGAY	: Pétrographie
MME M. ERICSON	: Astronomie
MM. G. DESCOTES	: Physique
	: Chimie Organique

Professeurs sans chaire :

MM. R. FERON	: Mathématiques	MM. R. BERGEON	: Physique C.S.U.
R. GINET	: Zoologie	Mle D. GAUTHERON	: Chimie biologique
G. ASCH	: Physique	MM. A. ERBEIA	: Physique
P. MICHEL	: Minéralogie	Y. LEMOIGNE	: Botanique
Mle M. MAITROT	: Physique	L. MARTEL	: Mécanique
MM. P. GEVIN	: Géologie	G. MICHEL	: Biochimie
D. PONASSE	: Mathématiques	P. PICARD	: Mathématiques
J. d'INCAN	: Physique C.S.U.	P. LEBRETON	: Biologie végétale
P. LEFEBVRE	: Mathématiques	J. TOUSSET	: Chimie
R. PERNET	: Mathématiques	E. COMBET	: Mathématiques
R. CHERY	: Physique		

Maîtres de Conférences :

MM. G. DEMARCQ	: Géologie
J. DAVID	: Biologie animale
R. SCHMITT	: Physique
A. LAURENT	: Chimie organique
A. ROT	: Mathématiques
P. BETHOUX	: Mathématiques
M. GUSAKOW	: Physique
Mle G. THOMAS	: Chimie minérale
MM. H. BUCHWALTER	: Mathématiques C.S.U.
J. BOUZON	: Mathématiques C.S.U.
J. COSNIER	: Psychophysiologie
Mle D. LAMOURE	: Biologie végétale
MM. M. PORTHAULT	: Chimie C.S.U.
G. VALLET	: Chimie macromoléculaire
Y. HAUGAZEAU	: Mathématiques
R. ENAY	: Géologie
P. BERTHET	: Biologie végétale
J. BRUN	: Biologie animale
J. DELMAU	: Physique
E. EL BAZ	: Physique - Electricité
R. FONTANGES	: Physiologie
J. HUET	: Chimie
P. REMOND	: Mathématiques C.S.U.
P. JANIN	: Mathématiques
C. RUHLA	: Physique
C. DUPUY	: Physique
M. CHASTRETTE	: Chimie
J. PARIS	: Chimie
J. DAILLIE	: Biologie animale
J.P. LARPENT	: Biologie végétale
Mle M.J. WORBE	: Physiologie
MM. A. HOLLEY	: Psychophysiologie
J.P. BURQ	: Physique
A. ROUX	: Biologie animale

Maître de Conférences adjoint :

M. P. PIERRON	: Chimie
---------------	----------

Conseiller administratif : M. J. BURNET.

Secrétaire principal honoraire : M. A. ROUX

à mes parents,

à ma femme, Danièle,

à mes enfants Patrick et Brigitte,

à tous ceux qui me sont chers,

Pour tout ce que je leur dois,

en témoignage de ma grande affection.

AVANT PROPOS

Avant de présenter ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé.

Nombreux sont les éducateurs et professeurs qui se sont dépensés sans compter pour ma formation et je ne peux oublier ce que je leur dois. Je ne saurais les nommer tous.

Que Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, veuille bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire. L'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail m'a été un vif encouragement.

Je remercie Monsieur B. IMELIK, Directeur de Recherche au CNRS, pour les discussions que j'ai eues avec lui. Son expérience et ses critiques constructives m'ont beaucoup aidé.

Monsieur C. NACCACHE, Chargé de Recherche au CNRS, m'a initié, avec beaucoup de patience, à la recherche. Ses grandes connaissances et sa souriante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail, qu'il a judicieusement orienté et guidé. J'ai souvent abusé de sa gentillesse!... qu'il trouve ici le témoignage de ma très sincère gratitude et de ma fidèle amitié.

Je remercie Monsieur le Professeur DEPRAZ et Monsieur CHEMARIN d'avoir guidé mes premiers pas en mécanique quantique. J'ai bénéficié de leur enseignement pendant les cours du soir du CNAM durant l'année 1967-1968.

J'ai trouvé auprès de Monsieur M. KIBLER, assistant à l'Institut de Physique Nucléaire, une oreille particulièrement attentive à mes questions et les longues soirées que nous avons passées ensemble m'ont permis d'éclaircir bien des problèmes théoriques.

Messieurs J. DEMARQUAY, Y. KODRATOFF et J. VEDRINE ont eu le mérite d'avancer, avant moi, dans la voie ardue de la résonance et j'ai conscience que leurs expériences m'ont épargné de nombreux faux pas. Les nombreuses et fructueuses discussions que j'ai eues avec eux ont, maintes fois, éclairé mon chemin. Je les remercie vivement.

Je n'aurais garde d'oublier l'aide de MM. M. DUFAUX, J. DUTEL, J. MAROTEL et A. THEOLIER auprès desquels j'ai beaucoup appris.

Il m'est tout spécialement agréable de remercier Monsieur G. WICKER pour la qualité de sa collaboration et la patience dont il a fait preuve à mon égard.

Mademoiselle M.C. LAMBELIN s'est acquittée avec gentillesse de la lourde tâche de dactylographie de ce mémoire.

Nous remercions, enfin, nos camarades de l'Institut pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer.

X

X X

Parrainant cette thèse, Monsieur A. PACAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a suivi avec une attention soutenue le déroulement de mes travaux. Les entretiens qu'il a bien voulu m'accorder ont été pour moi le meilleur stimulant.

J'exprime ma gratitude à Monsieur AVERBUCH, Maître de Recherche au CNRS, de m'avoir communiqué de son enthousiasme et fait bénéficier de ses connaissances sur la résonance. Je le remercie de bien vouloir participer aux travaux du Jury.

Enfin, je suis heureux d'exprimer ma plus vive reconnaissance à MM. les Professeurs J. JANIN et S.J. TEICHNER pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du Jury de thèse.

SOMMAIRE

	Pages
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I</u>	
I - Propriétés magnétiques de l'électron.....	3
II - Effet Zeeman et principe de RPE.....	7
III - Relaxation,.....	8
IV - Largeur de raie.....	9
V - Expression théorique et signification physique du facteur g.....	12
VI - Mise en équation de la forme de la raie dans le cas d'une symétrie axiale.....	16
VII - Détermination des valeurs de g à partir d'un spectre expérimental.....	21
VIII - Calcul théorique du facteur g dans le cas des ions des métaux de transition.....	22
<u>Chapitre II</u>	
I - Matières premières.....	35
II - Techniques expérimentales.....	39
<u>Chapitre III</u>	
A - <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u> : Etude des défauts créés par différents traitements thermiques.....	47
I - Traitement sous vide.....	47
II - Traitement sous oxygène puis sous vide.....	51
III - Traitement sous hydrogène.....	51
IV - Traitement sous oxygène puis sous hydrogène.	52
V - Traitement sous vide de différents bioxydes de titane.....	53
B - <u>CALCULS THEORIQUES</u>	55
I - Détermination de la forme et de la largeur de la raie individuelle.....	55
II - Attribution théorique des signaux observés au cours des différents traitements.....	58

Chapitre IV

I - Adsorption de l'oxygène.....	71
A - <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
B - <u>ETUDE THEORIQUE DES ESPECES</u>	81
II - Adsorption de gaz sulfureux.....	89

Chapitre V

I - Adsorption de molécules donneurs d'élec- tron.....	92
II - Adsorption de molécules accepteurs d'électron.....	93
<u>Conclusions générales</u>	103
<u>Bibliographie</u>	106

INTRODUCTION

Il est connu que les propriétés catalytiques de certains oxydes de métaux de transition sont extrêmement sensibles à toutes modifications structurales ou chimiques qui peuvent être engendrées sous l'effet d'un rayonnement de forte intensité, par dopage ou par réduction partielle.

Par exemple, il a été montré ⁽¹⁾ que le rendement de la réaction d'oxydation de SO_2 est triplé lorsque le bioxyde de titane, utilisé comme catalyseur, est soumis à l'effet d'un rayonnement X. De même, alors que TiO_2 est inactif quand il est stoechiométrique et très pur, il devient un catalyseur dans les réactions d'oxydation, d'hydrogénation, de crackage ou de synthèse Fischer-Tropsch quand il acquiert en particulier un caractère semi-conducteur de type n. Ceci peut être atteint soit par traitement sous vide ou sous atmosphère réductrice, soit par introduction d'ions pentavalents (Nb^{5+} p. ex.), soit encore par irradiation. L'énergie d'activation de conduction et celle du processus catalytique sont alors considérablement réduites. Bien que l'étude des propriétés semi-conductrices du solide ait fourni des résultats intéressants, elle ne peut donner une idée exacte quant à la nature, à la structure et à l'environnement des défauts créés au cours de l'activation du catalyseur.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) s'est révélée une méthode particulièrement adaptée pour une telle investigation. Durant ces dernières années, quelques travaux ont été effectués sur le bioxyde de titane par RPE. Les uns, portant sur les défauts créés par réduction, montrent que celle-ci engendre des lacunes d'oxygène et des ions Ti^{3+} en position réticulaire ou interstitielle. Les autres, ayant trait à l'adsorption de gaz, font état de nombreuses formes adsorbées : O_2^- , O^- , O_3^- , O_2 , O_2^+ , dans le cas de l'oxygène, SO_2^- dans le cas du gaz sulfureux. Le but de notre travail a porté essentiellement sur l'étude du solide polycristallin notamment sur la formation et la réactivité des défauts créés par traitement thermique sous vide ou sous atmosphère réductrice.

Le premier chapitre rassemble les résultats importants sur la RPE dans les substances polycristallines et montre en particulier qu'à partir des spectres de poudres on peut tirer, dans certains cas, des

renseignements aussi précis qu'en utilisant des monocristaux. On est alors en mesure de relier ces résultats à la nature des défauts par des calculs théoriques. Après un second chapitre consacré à la description des matières premières et des techniques expérimentales, nous abordons dans le troisième chapitre l'étude des défauts créés par traitement thermique sous vide ou sous atmosphère réductrice. Le quatrième chapitre est consacré à l'adsorption du gaz sulfureux et de l'oxygène, dont nous avons étudié en particulier la cinétique. Le cinquième chapitre, enfin, traite des réactions de transfert de charge.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La résonance paramagnétique électronique s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude des espèces paramagnétiques. Parmi les chercheurs employant cette technique, nombreux sont ceux qui utilisent des substances polycristallines ; les uns, parce qu'ils étudient des matériaux donnés (catalyseurs, solides d'intérêt industriel), et les autres, parce qu'il leur est difficile d'obtenir un monocristal (oxydes mixtes, produits dopés, composés impurs). Dans tous les cas, on obtient des spectres RPE de poudres qui sont la superposition des raies individuelles de chaque cristallite et dont l'interprétation est souvent délicate. Celle-ci exige la connaissance de paramètres (tels que la constante de structure hyperfine, le facteur g , la largeur et la forme des raies individuelles) parmi lesquels le facteur g est l'un des plus importants. Ce dernier paramètre est, en effet, lié à la symétrie de l'environnement des espèces paramagnétiques.

L'objet de ce chapitre est donc triple. Il a pour but de donner, d'une part, la signification physique du facteur g , d'autre part, une méthode de mesure de ce paramètre dans le cas d'un spectre de poudre et enfin l'exemple d'un calcul théorique qui permet de relier les composantes du facteur g à la symétrie de l'environnement d'un ion de transition (2a).

I - PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'ELECTRON (2b).

1°) Moments orbitaux de l'électron

Un électron qui se déplace sur une orbite est équivalent à un courant i qui engendre un moment magnétique orbital $\vec{\mu}_o = i \cdot \vec{A}$ ($\vec{A}$ est un vecteur porté par la normale au plan de l'orbite, orienté d'après le sens de i et de grandeur égale à la mesure de la surface de l'orbite). Soient respectivement m et e la masse et la valeur absolue de la charge

de l'électron, r le rayon de l'orbite (supposée circulaire), c la vitesse de la lumière et f la fréquence de rotation de l'électron sur l'orbite, on a :

$$A = \pi r^2 \text{ et } i = - \frac{e}{c} f$$

soit :

$$\mu_o = -\pi r^2 \frac{e}{c} f$$

Du fait de sa rotation sur l'orbite, l'électron possède aussi un moment cinétique orbital : $\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$ de module égal à $2\pi m r^2 f$.

On constate que le rapport de ces deux moments est une constante γ_L que l'on appelle rapport gyromagnétique :

$$\gamma_L = \frac{\vec{\mu}_o}{\vec{L}} = -\frac{e}{2mc}$$

Comme le moment cinétique orbital est quantifié, on a :

$$L = m_L \hbar \text{ avec : } \hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec. d'où :}$$

$$\mu_o = -\frac{eh}{4\pi mc} \cdot m_L = \beta m_L \quad (1)$$

La quantité $\beta = -\frac{eh}{4\pi mc}$ est une constante appelée magnéton de Bohr. On remarque que la constante γ_L est négative, c'est-à-dire que $\vec{\mu}_o$ et $\vec{L}$ sont orientés en sens inverse.

2°) Moments intrinsèques de l'électron

Pour expliquer certains résultats, tels que les spectres de multiplets, on a attribué à l'électron un moment cinétique intrinsèque. Ce moment S , appelé "spin", est lié au moment magnétique $\vec{\mu}_e$ par le rapport γ_e tel que : $\vec{\mu}_e = \gamma_e \vec{S}$.

Dirac (3) a démontré l'égalité :

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{mc} \vec{S} \quad (2)$$

Comme S est quantifié, on a $S = m_s \hbar$ (où m_s est le nombre quantique de spin) et

$$\mu_e = -\frac{eh}{mc} m_s = 2\beta m_s \quad (3)$$

Pour l'électron $m_S = -\frac{1}{2}$, c'est-à-dire $\mu_e = \beta$. Le magnéton de Bohr est donc le moment magnétique intrinsèque lié à l'électron. Sa grandeur est :
 $\beta = 0,92732 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss. Il est dirigé selon $\vec{S}$ mais de sens opposé.

On constate (relation 2) que le rapport du moment magnétique intrinsèque de l'électron à son moment cinétique est constant et on l'appelle facteur de Landé g_L lorsque l'on exprime μ_e en magnétons de Bohr et S en unités $\hbar$. On a :

$$g_L = \frac{\vec{\mu}_e}{\vec{S}} \cdot \frac{\hbar}{\beta} \quad (4)$$

La relation (2) s'écrit alors :

$$\vec{\mu}_e = \frac{g_L \beta}{\hbar} \cdot \vec{S}$$

Pour l'électron, on a : $S = m_S \hbar$; $\mu_e = g_L \beta m_S$; $m_S = \pm 1/2$ et
 $g_L = g_e = 2$.

De la même façon, on peut définir un facteur de Landé pour le mouvement orbital :

$$g_L = \frac{\vec{\mu}_o}{\vec{L}} \cdot \frac{\hbar}{\beta} \quad (5)$$

3°) Couplage spin-orbite

Les deux moments cinétiques que nous venons de définir peuvent se coupler et donner un nouveau moment cinétique $\vec{J}$ égal à : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ auquel correspond le nombre quantique "interne" J . Ce couplage, dit de RUSSELL-SAUNDERS, a lieu en particulier pour les atomes légers. On montre que, dans le cas d'un tel couplage, au moment cinétique $\vec{J}$ correspond un moment magnétique résultant $\vec{\mu}_J$ et que le facteur de Landé g_J défini comme précédemment par :

$$g_J = \frac{\vec{\mu}_J}{\vec{J}} \cdot \frac{\hbar}{\beta}$$

est égal à :

$$g_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1 \quad (6)$$

Dans cette représentation vectorielle, les vecteurs $\vec{J}$ de module $\sqrt{J(J+1)}$ ont des positions quantifiées dans l'espace et leurs projections selon la direction $\vec{Oz}$ du champ magnétique sont égales à m_J (m_J prenant les $2J + 1$ valeurs entières comprises entre $-J$ et $+J$).

Ce facteur caractérise l'interaction de l'édifice électronique avec un champ magnétique et représente la façon dont les moments cinétiques créés par les mouvements de l'électron sur lui-même et sur l'orbite se couplent pour donner le moment cinétique total.

- Si l'on ne tient compte que du spin de l'électron, on a $L = 0$, $J = S$ et on obtient $g_J = 2$. On trouve également cette valeur à partir des relations (3) et (4).

- Si l'on suppose que le spin de l'électron est nul, on a $S=0$, $J=L$ et $g_J = 1$. On retrouve bien cette valeur à partir des relations (1) et (5).

On a considéré jusqu'à présent un atome isolé (atome ou ion) ayant un électron célibataire tournant sur une orbite. En réalité, l'atome n'est pas isolé et l'électron subit l'influence des atomes voisins et se trouve exposé à des champs électrostatiques dont la résultante constitue ce que l'on appelle le champ cristallin. Ce champ brise plus ou moins le couplage $\vec{L}$, $\vec{S}$; en effet, un champ électrostatique peut agir sur le mouvement de l'électron sur l'orbite mais n'a pas d'influence sur le moment cinétique de spin de l'électron, c'est-à-dire que ce champ agit sur $\vec{L}$ et non sur $\vec{S}$.

On peut distinguer plusieurs cas suivant l'intensité du champ cristallin.

- Champ cristallin fort : $\vec{L}$ est complètement bloqué et seul $\vec{S}$ peut s'orienter dans un champ magnétique extérieur. Le nombre J n'a plus de signification et d'après la relation (4) on a : $g = 2$. Certains radicaux organiques présentent cette caractéristique. Toutefois la valeur $g = 2$ est également obtenue dans le cas où l'électron décrit une orbitale étendue à toute la molécule, possédant ainsi les caractères d'un électron quasi libre.

- Champ cristallin faible : $\vec{L}$ n'est plus bloqué et le couplage $\vec{L}$, $\vec{S}$ peut s'effectuer. Le facteur g_J s'exprime par la relation (6) et varie suivant les valeurs de L et S . C'est ce qui se produit pour les terres rares en général.

- Les cas intermédiaires correspondent au blocage partiel de l'orbite par le champ cristallin comme par exemple pour les ions des métaux de transition. Dans ce cas le modèle vectoriel du couplage $\vec{L}$, $\vec{S}$ n'est plus valable. La mécanique quantique permet de calculer l'énergie du couplage $\vec{L}$, $\vec{S}$. L'expression de cette énergie est du type λ L.S. où λ (constante de couplage spin-orbite) est une caractéristique d'un élément donné. Le facteur g_j , perdant sa signification de couplage, est remplacé par le facteur spectroscopique g appelé simplement "facteur g ".

Alors que le facteur g_j peut être calculé "a priori" grâce à la relation (6) pour les atomes qui obéissent au couplage RUSSELL-SAUNDERS, le facteur g est un facteur expérimental. L'effet ZEEMAN en optique et en RPE permet la mesure "expérimentale" d'un tel facteur. Lorsque le couplage RUSSELL-SAUNDERS est plus ou moins brisé on peut calculer théoriquement le facteur g , mais l'expression obtenue fait intervenir la constante de couplage spin-orbite et la symétrie cristalline environnante, c'est-à-dire des paramètres qui ne sont pas toujours connus.

II - EFFET ZEEMAN ET PRINCIPE DE R.P.E.

L'énergie d'interaction entre un moment magnétique $\vec{\mu}$ et un champ magnétique $\vec{H}_0$ est égale à : $E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$. Dans le cas de l'électron libre on obtient en tenant compte de la relation (4) :

$$E = - \frac{g_e \beta}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{H}_0 = - \frac{g_e |\beta|}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

Pour simplifier l'écriture on utilise dans ce qui suit la valeur absolue μ_B de β comme unité de moment magnétique et on exprime $\vec{S}$ en unités $\hbar$. On a alors :

$$E = g \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (7)$$

De manière générale, on a pour un électron quelconque $m_s = \pm \frac{1}{2}$: le spin de l'électron peut s'orienter dans le sens de $\vec{H}_0$ ou en sens inverse. A ces deux orientations correspondent, d'après la relation (7), deux valeurs de l'énergie : $+\frac{1}{2} g \mu_B H_0$ et $-\frac{1}{2} g \mu_B H_0$.

L'application d'un champ magnétique extérieur H_0 a donc pour effet de lever la dégénérescence double du niveau d'énergie de spin et de

le séparer en deux : $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ avec un écart d'énergie proportionnel à l'intensité du champ H_0 . C'est l'effet Zeeman :

$$\Delta E = g\mu_B H_0$$

Un champ oscillant hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à $\vec{H}_0$, induit des transitions entre les états $|\beta\rangle$ et $|\alpha\rangle$ lorsque sa fréquence est telle que :

$$h\nu = g\mu_B H_0$$

c'est la condition de résonance. En pratique on travaille à fréquence fixe et on fait varier H_0 jusqu'à obtenir la résonance.

III - LA RELAXATION.

1°) Temps de relaxation spin-réseau T_1

L'expérience montre l'existence d'une interaction, entre les spins et le milieu, qui limite la durée de vie des spins dans l'état d'énergie supérieure. Cette interaction permet le transfert dans le réseau de l'énergie acquise par les spins. Le retour à l'état initial se fait avec libération d'énergie par l'intermédiaire des mouvements de vibrations que prennent les atomes autour de leurs sites et auxquels correspondent des quanta d'énergie appelés "phonons". On désigne ce phénomène par le terme de relaxation spin-réseau (ou spin-milieu). La constante de temps T_1 de la loi exponentielle qui régit le retour des spins à l'équilibre est appelée temps de relaxation spin-réseau. On le définit comme le temps au bout duquel l'excès d'énergie fourni aux spins par le champ haute fréquence a diminué jusqu'à la 1/e ième partie de sa valeur initiale.

2°) Temps de relaxation spin-spin T_2

On sait qu'un moment magnétique $\vec{\mu}_1$ crée à la distance r une induction magnétique : $\vec{B} = -\mu_1/r^3$. L'action de cette induction sur un moment magnétique $\vec{\mu}_2$ situé au point considéré se traduit par un couple dont le moment est égal à $\mu_2 B \sin \theta$ (θ étant l'angle entre $\vec{\mu}_2$ et $\vec{B}$). Toute variation $d\theta$ de cet angle correspond à une variation d'énergie égale à :

$$dE = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \sin \theta \, d\theta$$

En l'absence de champ H, les angles entre les différents spins sont distribués au hasard. Quand on applique un champ magnétique extérieur les spins vont s'orienter selon la direction de H et les angles θ tendre à s'annuler par échange d'énergie entre les spins. Cet échange d'énergie s'effectue sans modification de l'énergie totale du système de spins contrairement à la relaxation spin-réseau. Les interactions dipolaires déterminent les angles entre les spins, c'est-à-dire leur phase, et l'on désigne par le terme de temps de relaxation spin-spin T_2 la constante de temps du retour des spins à leur phase initiale.

Nous avons donné ici des définitions des temps de relaxation T_1 et T_2 mais il en existe d'autres ; notamment les équations de BLOCH relient l'aimantation au temps et font intervenir des constantes de temps appelées temps de relaxation. Dans ce cas, les temps T_1 et T_2 sont appelés respectivement temps de relaxation longitudinal (T_1) pour la constante intervenant dans l'expression de l'aimantation suivant le sens du champ magnétique H_0 et transversal (T_2) pour celle intervenant dans l'expression de l'aimantation suivant un plan perpendiculaire au champ H_0 . Les différentes définitions sont cependant équivalentes.

IV - LARGEUR DE RAIE

On divise les raies de R.P.E. en deux classes. Les premières sont élargies de manière homogène et les secondes de manière hétérogène. La première classe correspond à des spins qui interagissent les uns avec les autres et qui peuvent échanger de l'énergie entre eux. Ces spins ont le même environnement et constituent ce que l'on appelle un "paquet" de spins. La seconde classe correspond à de nombreux "paquets" de spins qui n'ont pas d'action les uns sur les autres.

Parmi les sources d'élargissement homogène nous citerons, entre autres, l'interaction dipolaire électronique, l'interaction d'échange et l'interaction spin-réseau ; parmi celles d'élargissement hétérogène citons les hétérogénéités du champ magnétique extérieur H_0 , les structures hyperfines mal résolues, l'anisotropie du facteur g .

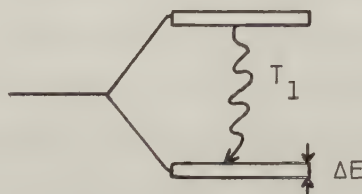
Nous nous intéresserons, ici, à l'interaction spin-réseau et à l'interaction dipolaire.

L'interaction spin-réseau définit la durée de vie de l'électron dans un niveau énergétique ZEEMAN. La largeur de la raie peut alors être reliée à cette durée de vie par la relation d'HEISENBERG ⁽⁴⁾ appelée principe d'incertitude :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

ou encore :

$$g\beta\Delta H \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$



ΔE est l'incertitude dans la mesure de l'énergie du niveau ZEEMAN et Δt la durée de vie de l'électron dans ce niveau.

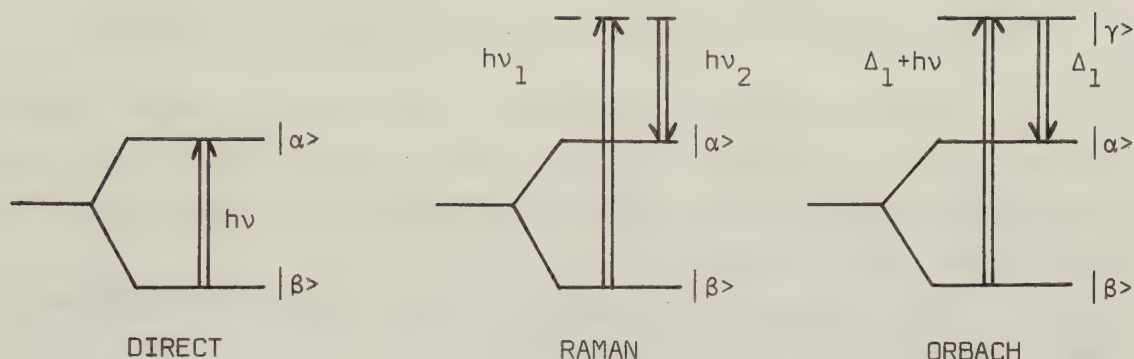
On constate que plus la durée de vie d'un électron dans un niveau est courte et plus la largeur de la raie ΔH est grande.

L'interaction spin-spin provient de la création d'un champ local au niveau d'un électron par l'ensemble de ses voisins. Comme ce champ local se superpose au champ appliqué H_0 , chaque électron ne résonne pas exactement à la même valeur du champ magnétique que ses voisins d'où un étalement de la valeur du champ de résonance, ce qui donne une certaine largeur à la raie.

La largeur d'une raie est inversement proportionnelle aux paramètres T_1 et T_2 qui décrivent ces interactions. On écrit ⁽⁵⁾ :

$$\Delta H = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$$

Quand $T_1 \ll T_2$, la largeur de la raie dépend uniquement de l'interaction spin-réseau et l'on a $\Delta H \approx \frac{1}{T_1}$. T_1 étant alors très court, la raie de résonance est très large et pour pouvoir l'observer il faut souvent augmenter T_1 par diminution de la température de mesure. La loi de dépendance de T_1 avec la température ($T_1(T)$) est complexe et diffère suivant le domaine de température où l'on se place, chaque domaine correspondant à un processus particulier de relaxation. La figure ci-après donne une représentation schématique des différents processus :



Les flèches indiquent le comportement des phonons.

Le processus "direct" ⁽⁶⁾ : : un spin "se refroidit" en cédant son quantum $h\nu$ à un phonon. Il passe de l'état $|\alpha\rangle$ à l'état $|\beta\rangle$.

Le processus "Raman" ⁽⁷⁾ : un spin "se refroidit" en éparpillant son quantum $h\nu$ entre deux phonons de fréquence différente de telle sorte que $h\nu_1 - h\nu_2 = h\nu$. Tout se passe comme s'il existait un niveau virtuel $|\gamma\rangle$ par l'intermédiaire duquel se ferait le transfert du quantum du spin.

Le processus "Orbach" ⁽⁸⁾ : ici le niveau $|\gamma\rangle$ est réel. Il représente la séparation de grandeur Δ_1 due au champ cristallin d'un niveau initialement dégénéré, cette séparation Δ_1 étant très inférieure à celui causé par le couplage spin-orbite (cas des terres rares).

Le premier processus intervient aux très basses températures (inférieures à 10°K). Le second aux "hautes" températures (supérieures à 10°K). Dans le cas du deuxième processus, pour des doublets de KRAMERS (c'est-à-dire nombre impair d'électrons 3d, 4f...) et pour $T \ll \theta_D$ (θ_D étant la température de DEBYE) on montre que $-\frac{1}{T_1}$ est proportionnel à T^9 . En fait, les trois processus coexistent mais leur importance relative varie avec la température. C'est ainsi que SCOTT et JEFFRIES ⁽⁹⁾ ont déterminé, pour l'ion Pr^{3+} , dans une matrice de La, la loi suivante :

$$-\frac{1}{T_1} = 10^3 T + 4,6 \cdot 10^{10} \exp(-54,61/T) + 2,35 T^7$$

Le premier terme correspond au processus direct et prédomine aux basses températures. Le deuxième terme correspond au processus ORBACH et pré-

domine aux températures intermédiaires. Le troisième terme correspond au processus RAMAN et prédomine aux hautes températures.

V - EXPRESSION THEORIQUE ET SIGNIFICATION PHYSIQUE DU FACTEUR g.

Dans la pratique l'orbite est plus ou moins bloquée (état non S) et on a vu que le facteur de Landé n'a pas de sens et est remplacé par un facteur expérimental dit facteur de décomposition spectrale ou facteur g et défini par la relation (7).

L'expression théorique de ce facteur dépend de l'orientation de H_0 par rapport aux axes cristallins.

1°) Convention d'angles

Par convention, nous choisissons les axes du laboratoire $\vec{OX}$, $\vec{OY}$, $\vec{OZ}$ orthogonaux de telle sorte que l'axe OZ soit dirigé suivant le champ magnétique H_0 appliqué (conduisant à l'effet ZEEMAN). Soient $\vec{ox}$, $\vec{oy}$, $\vec{oz}$, les axes d'un petit cristal et soient θ et ϕ les angles déterminés comme l'indique la figure I-1.

θ est l'angle que fait le champ magnétique H_0 avec l'axe principal de symétrie $\vec{oz}$ du cristal.

Dans le système d'axes cristallins le champ magnétique extérieur H_0 a des composantes H_x , H_y et H_z qui s'expriment en fonction de H_0 et des angles θ et ϕ par les relations :

$$H_x = H_0 \cos \phi \sin \theta$$

$$H_y = H_0 \sin \phi \sin \theta$$

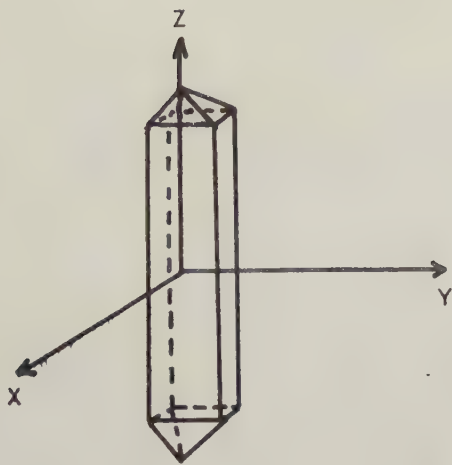
$$H_z = H_0 \cos \theta$$

2°) Expression théorique du facteur g

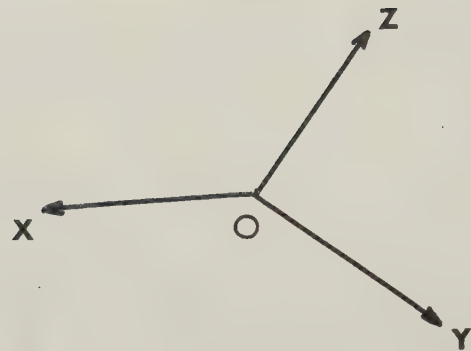
Soient S_x , S_y et S_z les composantes du moment cinétique de spin $\vec{S}$ selon les axes cristallins. L'énergie ZEEMAN d'un électron, de spin $\vec{S}$, placé dans un champ magnétique $\vec{H}_0$ est représentée par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \vec{H}_0 \cdot \underline{g} \cdot \vec{S} \quad (7a)$$

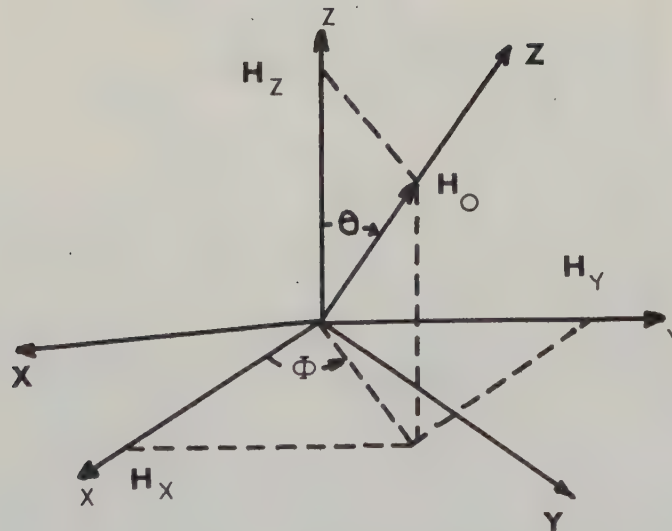
où S est exprimé en unités $\hbar$ et $\underline{g}$ est un tenseur ⁽¹⁰⁾ du second ordre que l'on représente de manière générale par une matrice 3 . 3 :



a)



b)



c)

figure I-1

Choix des axes de référence. a : axes cristallins. b : axes du laboratoire.

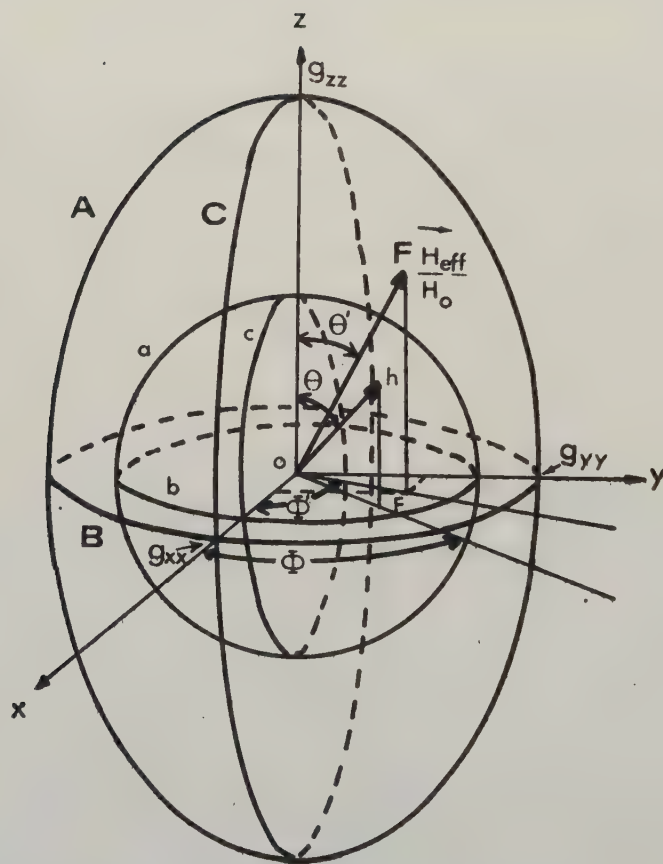


figure 1-2

Ellipsoïde du facteur g . Les cercles a , b et c et les ellipses A , B et C sont les sections de la sphère unitaire d'une part et de l'ellipsoïde d'autre part, par les plans $(\vec{Oy}, \vec{Oz})$, $(\vec{Ox}, \vec{Oy})$ et $(\vec{Ox}, \vec{Oz})$.

$$\begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Ce tableau est presque toujours symétrique, c'est-à-dire : $g_{xy} = g_{yx}$ etc. Dans ce cas on peut diagonaliser le tenseur à l'aide d'un changement d'axe approprié. Les nouveaux axes sont appelés axes principaux. On est ramené à un tenseur diagonal de la forme :

$$\begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}$$

De même qu'un vecteur, représenté par une matrice, peut être exprimé par la relation :

$$\vec{S} = \vec{i}S_x + \vec{j}S_y + \vec{k}S_z,$$

on écrit, par analogie, pour le facteur $\underline{g}$ l'expression :

$$\underline{g} = \vec{i}g_{xx}\vec{i} + \vec{j}g_{yy}\vec{j} + \vec{k}g_{zz}\vec{k} \quad (\text{notation dyadique})$$

La formule (7a) représente l'énergie d'interaction du moment magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron avec le champ $\vec{H}_0$. Ce moment magnétique est lié au moment cinétique $\vec{S}$ par la relation $\mu = \mu_B \underline{g} \cdot \vec{S}$. On peut interpréter d'une autre façon la formule (7a) en disant que le spin $\vec{S}$ est soumis à un champ "effectif" $\vec{H}_{\text{eff}}$ tel que :

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \underline{g} \cdot \vec{H}_0 \quad (8)$$

Ce vecteur $\vec{H}_{\text{eff}}$ est en général non colinéaire à $\vec{H}_0$ puisque le paramètre $\underline{g}$ prend des valeurs différentes suivant les axes. On peut écrire :

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \underline{g} \cdot \vec{H}_0 = (\vec{i} \cdot g_{xx} \cdot \vec{i} + \vec{j} \cdot g_{yy} \cdot \vec{j} + \vec{k} \cdot g_{zz} \cdot \vec{k}) \cdot (\vec{i} \cdot H_x + \vec{j} \cdot H_y + \vec{k} \cdot H_z)$$

ou :

$$\vec{H}_{eff} = \vec{i} g_{xx} H_x + \vec{j} g_{yy} H_y + \vec{k} g_{zz} H_z$$

La grandeur de ce vecteur est donnée par la relation $H_{eff.} = gH_0$ et son orientation par les cosinus directeurs suivants :

$$\xi_x = \frac{g_{xx}}{g} \cdot \frac{H_x}{H_0} = \frac{g_{xx}}{g} \cdot \eta_x,$$

$$\xi_y = \frac{g_{yy}}{g} \cdot \frac{H_y}{H_0} = \frac{g_{yy}}{g} \cdot \eta_y,$$

$$\xi_z = \frac{g_{zz}}{g} \cdot \frac{H_z}{H_0} = \frac{g_{zz}}{g} \cdot \eta_z,$$

η_x , η_y et η_z étant les cosinus directeurs de H_0 selon $\vec{Ox}$, $\vec{Oy}$, $\vec{Oz}$.

Ayant déterminé complètement le vecteur $\vec{H}_{eff.}$, nous sommes alors en mesure de calculer la grandeur du tenseur $\underline{g}$ pour une direction (η_x , η_y , η_z) du champ magnétique H_0 . La grandeur du tenseur $\underline{g}$ est représentée par le module du vecteur :

$$\frac{\vec{H}_{eff}}{H_0} = \vec{i} g_{xx} \frac{H_x}{H_0} + \vec{j} g_{yy} \frac{H_y}{H_0} + \vec{k} g_{zz} \frac{H_z}{H_0}$$

c'est-à-dire :

$$g = \text{mod.} (\vec{i} g_{xx} \eta_x + \vec{j} g_{yy} \eta_y + \vec{k} g_{zz} \eta_z) \quad (9)$$

Si l'on utilise les angles θ et ϕ précédemment définis on peut écrire la relation (9) sous la forme :

$$g = \text{mod.} \{ \vec{i} \cdot g_{xx} \sin \theta \cos \phi + \vec{j} \cdot g_{yy} \sin \theta \sin \phi + \vec{k} \cdot g_{zz} \cos \theta \}$$

On obtient alors l'expression du facteur g quand la direction du champ magnétique H_0 est définie par les angles θ et ϕ :

$$g^2 = g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \quad (10)$$

N.B. g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} sont les valeurs principales de $\underline{g}$ et non les composantes de $\vec{H}_{eff}/H_0$ selon les axes cristallins car $\underline{g}$ est un tenseur et non

un scalaire. C'est la raison pour laquelle dans l'expression de g les angles θ et ϕ interviennent. g prend la valeur g_{zz} quand $\vec{H}_0$ est dirigé selon l'axe Oz ($\theta = 0$), la valeur g_{yy} quand H_0 est dirigé selon l'axe Oy ($\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\phi = \frac{\pi}{2}$) et la valeur g_{xx} quand H_0 est dirigé selon l'axe Ox ($\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\phi = 0$).

3°) Signification physique du facteur g

La grandeur du facteur g est donnée par le module du vecteur $\frac{\vec{H}_{eff}}{H_0}$ (relation (9)) dont l'extrémité décrit un ellipsoïde de demi-axes g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} (11). L'équation de cet ellipsoïde rapportée aux demi-axes doit s'écrire :

$$\frac{x^2}{g_{xx}^2} + \frac{y^2}{g_{yy}^2} + \frac{z^2}{g_{zz}^2} = 1$$

x , y et z sont les coordonnées d'un point de l'ellipsoïde. Or les composantes du vecteur $\frac{\vec{H}_{eff}}{H_0}$ selon les axes sont $g_{xx}\eta_x$, $g_{yy}\eta_y$, $g_{zz}\eta_z$ (relation (9)). Donc, si l'extrémité de ce vecteur décrit l'ellipsoïde ainsi défini on doit avoir :

$$\frac{g_{xx}^2 \eta_x^2}{g_{xx}^2} + \frac{g_{yy}^2 \eta_y^2}{g_{yy}^2} + \frac{g_{zz}^2 \eta_z^2}{g_{zz}^2} = 1$$

ou encore $\eta_x^2 + \eta_y^2 + \eta_z^2 = 1$, ce qui est bien vérifié puisque η_x , η_y et η_z sont les cosinus directeurs de H_0 .

On peut donc représenter le facteur g par le module d'un vecteur dont l'extrémité décrit un ellipsoïde de demi axes g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} . Suivant une direction (θ, ϕ) du champ H_0 , le facteur g prend une valeur déterminée. Cette représentation spatiale du facteur g est analogue à celle de l'indice de réfraction c'est-à-dire que le cristal est caractérisé par un ellipsoïde des g (fig. 2) de la même façon qu'une substance réfringente l'est par un ellipsoïde des indices.

Sur la figure 2 la direction (θ, ϕ) de $\vec{H}_0$ est représentée par le vecteur unitaire $\vec{h}$; la direction (θ', ϕ') correspondante de $\vec{H}_{eff}$ est indiquée par le vecteur $\vec{H}_{eff}/H_0$. Quand l'extrémité de $\vec{h}$ décrit la sphère, celle de $\vec{H}_{eff}/H_0$ décrit l'ellipsoïde. Quand $\vec{h}$ est parallèle à l'un des axes Ox , Oy ou Oz , la grandeur de $\vec{H}_{eff}/H_0$ correspond à g_{xx} , g_{yy} ou g_{zz} .

Les grands cercles a, b, c représentent les variations coplanaires de $\vec{h}$ lorsque le cristal tourne de telle façon que $\vec{H}_{\text{eff}}$ soit dans les plans : $(\vec{Oy}, \vec{Oz})$, $(\vec{Ox}, \vec{Oy})$ et $(\vec{Ox}, \vec{Oz})$, respectivement. Les ellipses correspondantes A, B et C représentent les variations de la grandeur de g pour ces trois rotations particulières.

Connaissant l'ellipsoïde des g c'est-à-dire g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} (et cela expérimentalement, même à partir d'un spectre de poudre comme on le verra plus loin) on peut déterminer géométriquement le vecteur $\vec{H}_{\text{eff}}/H_0$, pour une direction donnée (θ, ϕ) du champ H_0 . En effet, on calcule les composantes ($g_{xx} \sin \theta \cos \phi$, $g_{yy} \sin \theta \sin \phi$ et $g_{zz} \cos \theta$) de ce vecteur et on trace dans le plan $(\vec{Ox}, \vec{Oy})$ le vecteur $\vec{OF'}$ de composantes $g_{xx} \sin \theta \cos \phi$ et $g_{yy} \sin \theta \sin \phi$. La normale en F' au plan $(\vec{Ox}, \vec{Oy})$ coupe l'ellipsoïde au point F tel que le vecteur $\vec{OF}$ est le vecteur cherché. On remarquera (figure I-2) que, dans le cas général, les angles ϕ et ϕ' d'une part et θ et θ' d'autre part ne sont pas égaux. On a en effet :

$$\text{tg } \phi' = -\frac{g_{yy}}{g_{xx}} \text{tg } \phi$$

et

$$\text{tg } \theta' = \frac{(g_{xx}^2 \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}{g_{zz}} \text{tg } \theta$$

Dans le cas d'une symétrie axiale ϕ et ϕ' sont égaux et on a :

$$\text{tg } \theta' = -\frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}} \text{tg } \theta$$

Pour une symétrie plus élevée l'ellipsoïde se réduit à une sphère.

VI - MISE EN EQUATION DE LA FORME DE LA RAIE DANS LE CAS D'UNE SYMETRIE AXIALE.

La relation (10) exprime l'influence de l'orientation de l'axe principal d'un cristal par rapport à $\vec{H}_0$ sur la valeur de g. Or une substance polycristalline est constituée par une infinité de cristaux dont les axes principaux de symétrie sont distribués au hasard dans l'espace. Un spectre de poudre est donc difficile à analyser car il provient de la

superposition des raies élémentaires données par tous les cristallites. Comme l'on se place dans le cas d'une symétrie axiale on peut choisir l'axe $\vec{Oz}$ comme axe principal de symétrie. L'angle θ précédemment défini est alors bien l'angle que fait cet axe principal avec la direction du champ magnétique $\vec{H}_0$. La symétrie axiale entraîne que $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$. La relation (10) s'écrit, en posant $g_{zz} = g_{\parallel}$,

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (11)$$

expression où Φ n'intervient plus (symétrie axiale) (12).

Si l'on tient compte de la relation fondamentale $h\nu = g \mu_B H_0$, il y a résonance pour un champ H_0 tel que :

$$H_0 = \frac{h\nu}{\mu_B} (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{-1/2} \quad (12)$$

Comme on travaille à fréquence constante, on a une distribution des positions de résonance lorsque θ varie et pour simplifier les calculs on fait les hypothèses suivantes :

- . le cas des structures hyperfines est négligé,
- . les angles θ sont distribués au hasard,
- . les probabilités de transition sont indépendantes de θ .

Considérons une sphère de rayon unité que chaque axe principal perce en un point. L'intensité d'absorption de l'onde h.f., pour un angle θ (donc pour un champ H_0 donné), est proportionnelle au nombre de cristaux dN ayant leurs axes faisant un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec le champ H_0 c'est-à-dire au nombre de points se trouvant sur la zone sphérique comprise entre les deux cônes de demi-angles au sommet θ et $\theta + d\theta$ et de sommet O (figure I-3).

La surface de cette zone est égale à $2\pi \sin \theta d\theta$. Comme la surface totale de la sphère unité est égale à 4π et correspond au nombre total N de cristaux, la fraction de cristaux conduisant à la résonance est :

$$dN = \frac{N}{2} \sin \theta d\theta \quad (13)$$

En utilisant les relations (12), (13) et $g^2 = (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 \theta + g_{\perp}^2$ tirée de la relation (11) et en remarquant que $h\nu = 2 \mu_B H_0$, on obtient (13a):

$$-\frac{dN}{dH} = \frac{N}{2} \cdot \frac{4H_0}{H^3} \cdot \{ (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left(\left(\frac{2H_0}{H} \right)^2 - g_{\perp}^2 \right) \}^{-1/2} \quad (14)$$

Lorsque les raies individuelles élémentaires sont du type fonction delta de Dirac (de largeur nulle), les formes de raies normalisées $S(H)$, déterminées par la probabilité qu'ont les espèces paramagnétiques d'absorber dans la région $(H, H + dH)$, sont exprimées par :

$$S(H) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dH} \text{ avec } \int_0^{\infty} S(H) dH = 1$$

On obtient finalement ^(13b) d'après la relation (14) :

$$S(H) = H_{\perp}^2 H_{\parallel} (H_{\perp}^2 - H_{\parallel}^2)^{-1/2} H^{-2} (H_{\perp}^2 - H^2)^{-1/2} \quad (15)$$

où $H_{\perp}$ et $H_{\parallel}$ sont les valeurs de H correspondant respectivement à $\theta = 0$ et $-\frac{\pi}{2}$ de telle sorte que $h\nu = g_{\parallel} \mu_B H_{\parallel}$ et $h\nu = g_{\perp} \mu_B H_{\perp}$.

La figure I-4 représente $S(H)$ et la dérivée $S'(H)$. On constate que cette courbe théorique ($S(H)$) rend bien compte du fait que l'absorption h.f. pour un champ $H_{\perp}$ est supérieure à celle pour un champ $H_{\parallel}$ puisqu'il y a plus de molécules dans un plan ($\theta = -\frac{\pi}{2}$) que suivant une direction ($\theta = 0$). Par contre, cette courbe ne rend pas compte du fait, observé expérimentalement, que la courbe enregistrée s'étend en dehors de l'intervalle $(H_{\perp}, H_{\parallel})$ (figure I-5). Pour expliquer ceci, on admet que les raies individuelles n'ont pas une largeur nulle c'est-à-dire ne sont pas exprimées par des fonctions delta de DIRAC mais plutôt par des fonctions de LORENTZ ou de GAUSS que l'on notera $F(H - H_0)$.

On refait les mêmes calculs que précédemment compte tenu de cette nouvelle hypothèse. La forme de raie est alors donnée par une intégrale de la forme :

$$I(H) = \int_{H_{\parallel}}^{H_{\perp}} F(H - H_0) \cdot S(H_0) dH_0 \quad (16)$$

H_0 étant le champ de résonance correspondant au centre d'une raie individuelle et H le champ correspondant à un point quelconque de cette raie.

LEBEDEV a calculé cette intégrale en faisant les hypothèses suivantes ⁽¹⁴⁾ :

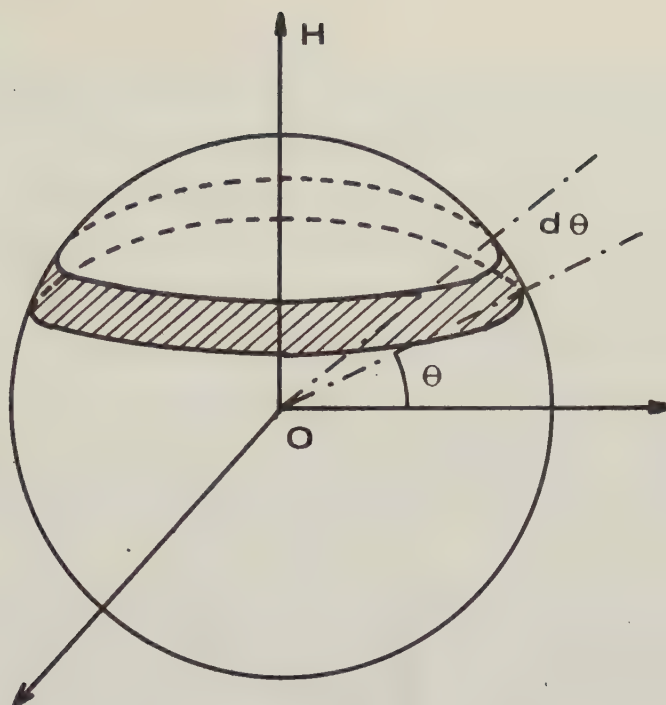
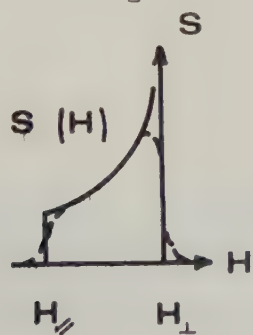
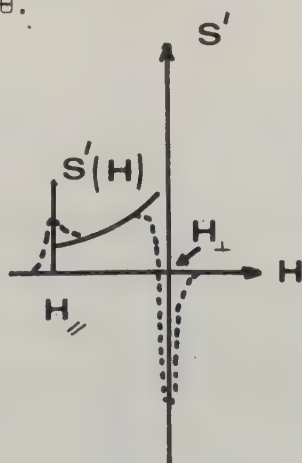


figure 1-3

Représentation schématique de la distribution au hasard des cristallites dont les axes principaux percent la sphère unité dans la zone sphérique comprise entre les cônes de demi-angles au sommet θ et $\theta + d\theta$.



a)



b)

figure 1-4

Formes de raies théoriques (courbes en traits pleins) et expérimentales (courbes en pointillés). La partie a correspond à la courbe d'absorption et la partie b à la courbe dérivée enregistrée.

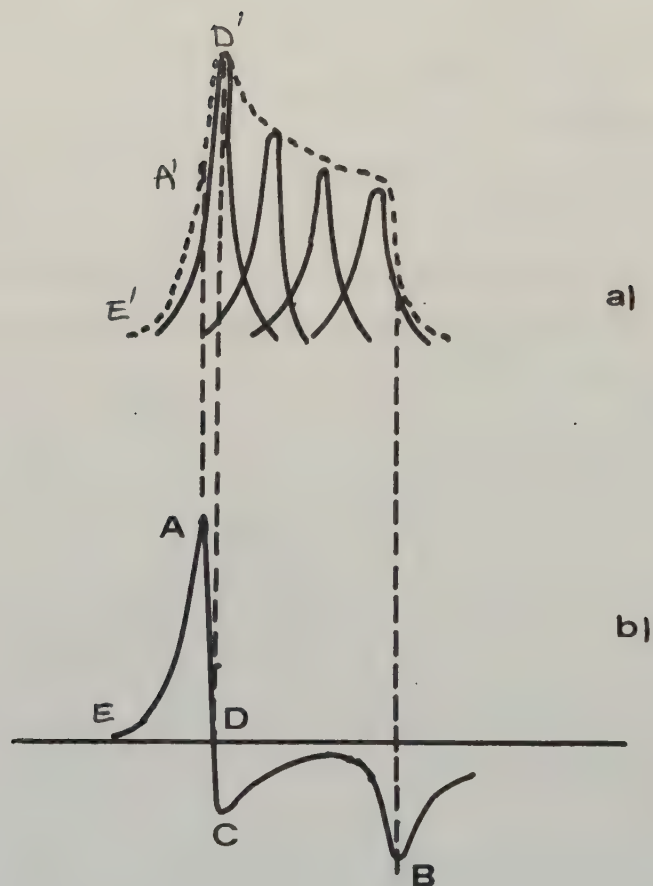


figure 1-5

Spectres de poudre caractéristiques d'une symétrie axiale.

a la courbe d'absorption (courbe en pointillés) est la superposition des raies individuelles (courbes en traits pleins).

b courbe dérivée enregistrée.

- . les cristallites sont indépendants et sont orientés au hasard,
- . il n'y a pas de mouvement thermique,
- . la symétrie environnante est axiale,
- . la largeur à mi-hauteur des raies individuelles ΔH_i est indépendante de θ ,
- . l'anisotropie est faible c'est-à-dire que l'on a :

$$\Delta H_{an} = |H_{\perp} - H_{\parallel}| \ll H, H_0$$

A une constante de proportionnalité près, l'intégrale (16) s'écrit :

$$I(H) = \int f\left(-\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) (|H_0 - H_{\perp}|)^{-1/2} dH_0 \quad (17)$$

où :

$$F = f\left(-\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) = \begin{cases} (\pi^{1/2} \Delta H_i)^{-1} \exp\left(-\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\right) & \text{pour une raie gaussienne} \\ (\pi \Delta H_i)^{-1} \{1 + \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\}^{-1} & \text{pour une raie lorentzienne} \end{cases}$$

LEBEDEV ⁽¹⁴⁾ a introduit un facteur d'anisotropie défini par le rapport $\delta = \frac{\Delta H_{an}}{\Delta H_i}$ et calculé l'expression de la forme des raies en fonction de ce paramètre. L'intégrale (17) après quelques simplifications devient :

$$I(x) = \int_0^{\delta} f(x-y) y^{-1/2} dy \quad (18)$$

où

$$x = \frac{H-H_{\perp}}{\Delta H_i} \quad \delta = \frac{\Delta H_{an}}{\Delta H_i} \quad \text{et} \quad y = \frac{H_0-H_{\perp}}{\Delta H_i}$$

Cette intégrale (18) a été calculée ⁽¹⁴⁾ pour δ variant de 1 à 100 et pour $f(x-y) = \exp(-(x-y)^2)$ (raie gaussienne) et $f(x-y) = (1 + (x-y)^2)^{-1}$ (raie lorentzienne).

(rappelons que les constantes de proportionnalité sont négligées pour le calcul puisqu'elles ne changent pas la forme de la raie).

Les résultats obtenus pour quelques valeurs de δ sont représentés, sous forme différentielle, par les courbes de la figure I-6. (les courbes tracées correspondent à $\frac{dI}{dH}$).

Partant d'hypothèses voisines de celles prises par LEBEDEV, SEARL et coll. ⁽¹⁵⁾ ont calculé également les expressions des formes de spectres de poudres lorsque les raies individuelles sont gaussiennes et lorentziennes. Les résultats de ces calculs sont comparables aux précédents.

La théorie précédente explique bien les résultats obtenus puisque les spectres expérimentaux de poudres sont semblables à ceux de la figure I-6. Expérimentalement, il s'agit à partir d'un spectre de poudre de déterminer la forme et la largeur des raies individuelles.

Détermination de la forme de la raie individuelle.

Pour cela on dispose de deux méthodes. Les résultats de LEBEDEV ⁽¹⁴⁾ et de SEARL et coll. ⁽¹⁵⁾, lorsque $1 < \delta < 6$, montrent que pour des raies individuelles gaussiennes la valeur absolue de l'ordonnée du point C est plus grande que celle du point B (figure I-6) alors que pour des raies lorentziennes c'est le contraire. La première méthode consiste donc à comparer les ordonnées relatives des extrêmes B et C des spectres expérimentaux. Cette détermination est facile mais n'est valable que si les largeurs des raies individuelles sont indépendantes de θ et si δ est compris entre 1 et 6. Dans le cas contraire, par exemple pour des sites non équivalents, les formes des spectres sont différentes (figure I-7). Dans la seconde méthode ⁽¹⁶⁾ si x et y sont les coordonnées d'un point du spectre (l'origine étant le centre de la première raie individuelle c'est-à-dire H_1 déterminé comme on le verra plus loin) les variations de x^2 en fonction $(x/y)^{1/2}$ (ou de x^2 en fonction de $\log x/y$) doivent être linéaires pour des raies individuelles lorentziennes (ou gaussiennes). Cette méthode est plus précise que la précédente car elle est basée sur une étude des courbes point par point mais elle ne s'applique que pour l'aile la plus intense du spectre.

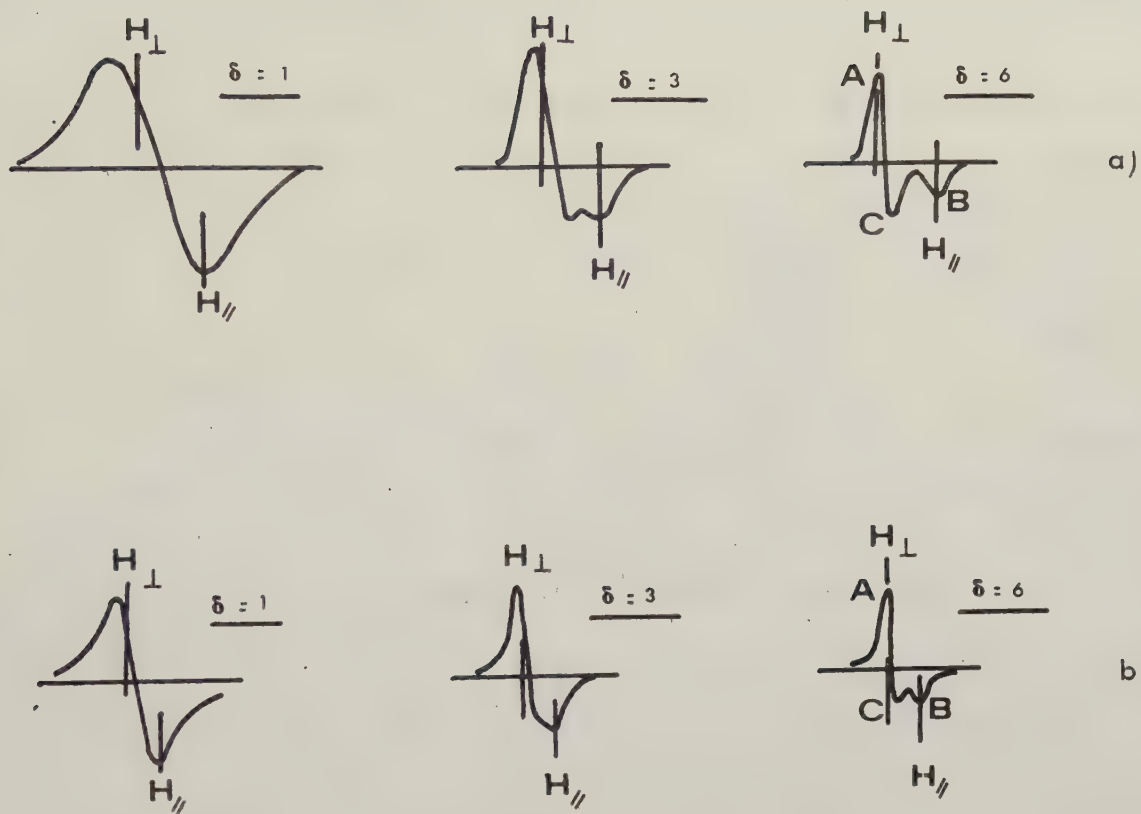


figure 1-6

Evolution de la forme d'un spectre de poudre quand le paramètre d'anisotropie δ varie : courbes a : les raies individuelles sont de forme gaussienne. courbes b : elles sont de forme lorentzienne. D'après réf. (8).

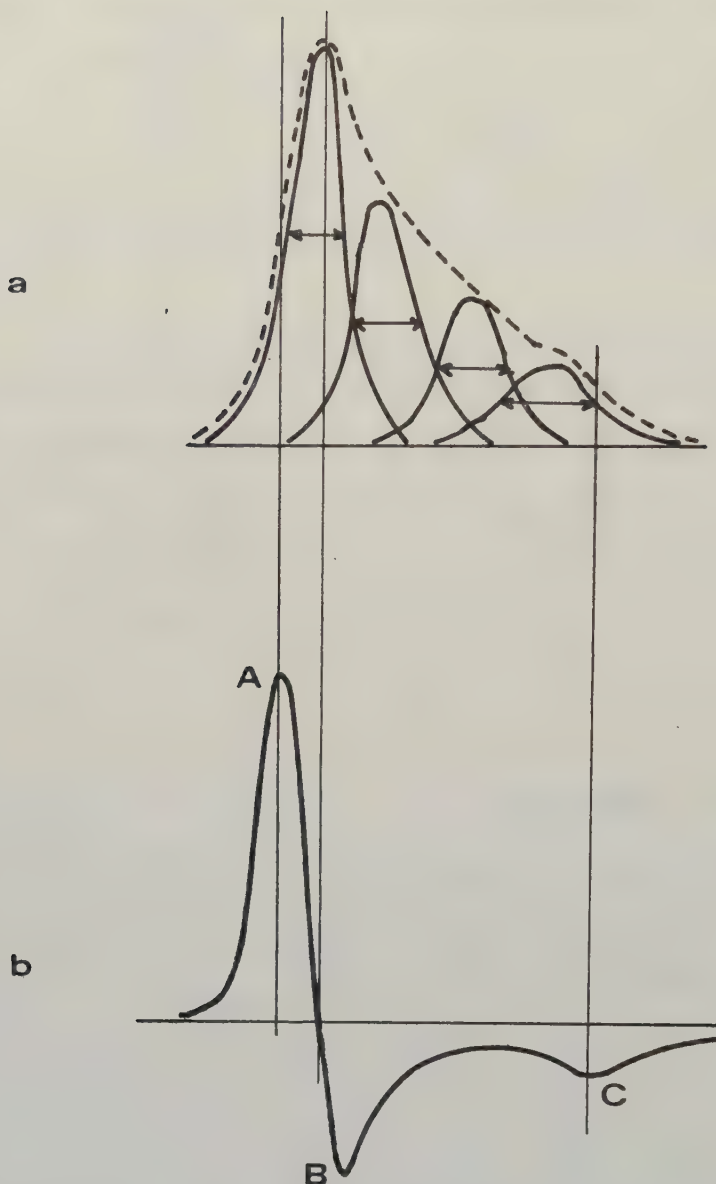


figure 1.7

Forme d'un spectre de poudre pour des positions non équivalentes dans le réseau (ΔH_1 variable quand la direction θ change). Partie a : la courbe d'absorption (en pointillés) est la superposition des raies individuelles (en traits pleins). Partie b : dérivée de la courbe d'absorption.

VII - DETERMINATION DES VALEURS DE g A PARTIR D'UN SPECTRE EXPERIMENTAL

La figure 6 montre que, lorsque le facteur d'anisotropie δ augmente, la détermination de $H_{//}$ et $H_{\perp}$ donc de $g_{//}$ et de $g_{\perp}$ à partir des points de pente nulle se rapproche des valeurs exactes. Si $\delta > 5$, les valeurs vraies de $H_{//}$ et $H_{\perp}$ sont en accord, avec une précision de 5 %, avec les positions des extrémums A et B de la courbe dérivée ⁽¹⁴⁾. La précision dans la mesure dépend donc de la valeur de δ que LEBEDEV détermine ainsi :

La figure I-8 définit les paramètres r et r' à partir des extrémums de la courbe dérivée et du point d'inflexion M. Connaissant les paramètres r , r' et ΔH^* à l'aide du spectre expérimental, on peut déterminer δ et $\Delta H_{\perp}$ grâce aux abaques de la figure I-9 et en déduire ΔH_{an} d'après la relation $\Delta H_{an} = \delta \Delta H_{\perp}$.

Pour trouver les valeurs de $H_{//}$ et $H_{\perp}$, il est ensuite nécessaire de comparer les spectres expérimentaux et théoriques (figure I-6).

En conclusion, quand le paramètre d'anisotropie est grand les composantes $g_{//}$ et $g_{\perp}$ calculées à partir des points A et B (figure I-5) sont obtenues avec une très bonne précision. On peut donc à partir d'un spectre de poudre et si $\delta > 5$ déterminer complètement l'ellipsoïde des g et avoir ainsi la valeur du facteur g pour une direction quelconque du champ H_0 . Quand le paramètre δ est inférieur à 5 la détermination de $H_{//}$ et $H_{\perp}$ est imprécise, mais on peut accroître la valeur de δ de deux façons : soit en augmentant la fréquence de l'onde h.f. utilisée puisque $\Delta H_{an} = |H_{//} - H_{\perp}|$ est proportionnelle à la fréquence alors que $\Delta H_{\perp}$ n'en dépend pas, soit en abaissant la température de mesure ce qui ne modifie pas la valeur de ΔH_{an} mais diminue celle de $\Delta H_{\perp}$ lorsque cette largeur est due principalement à l'interaction spin-réseau. Une méthode précise de mesure de la valeur de $H_{\perp}$ consiste à calculer la position du centre de la première raie individuelle (donc $g_{\perp}$) à partir de la forme de cette raie ($H_0 = H_{\perp}$) tirée de l'aile la plus intense du spectre expérimental ⁽¹⁶⁾.

Remarques : Des calculs analogues ont été effectués dans le cas d'une symétrie orthorhombique. Les trois composantes g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} peuvent être mesurées à partir des spectres expérimentaux (figure I-10) à condition toutefois que la largeur de la raie individuelle soit faible devant la valeur de l'anisotropie ⁽¹³⁾. Enfin de nombreux auteurs ont traité le problème des formes des raies de substances polycristallines en tenant

compte de la structure hyperfine ⁽¹⁷⁾.

Finalement lorsque l'on analyse un spectre de poudre ne présentant pas de structure hyperfine on peut distinguer trois formes de spectres possibles :

type I : spectre à trois valeurs nettes de g (figure I-10) : il est caractéristique d'une espèce paramagnétique soumise à un environnement Orthorhombique.

type II : spectre à deux valeurs nettes de g (figure I-5) : il correspond à une espèce paramagnétique située dans un environnement présentant un seul axe principal de symétrie (symétrie axiale). L'augmentation expérimentale de la valeur de δ peut parfois faire apparaître trois valeurs de g et on est ramené au type I.

Quand les deux valeurs de g ne sont pas nettes (l'épaulement dû à $H_{//}$ a une faible intensité), il est possible d'améliorer la résolution du spectre en augmentant δ .

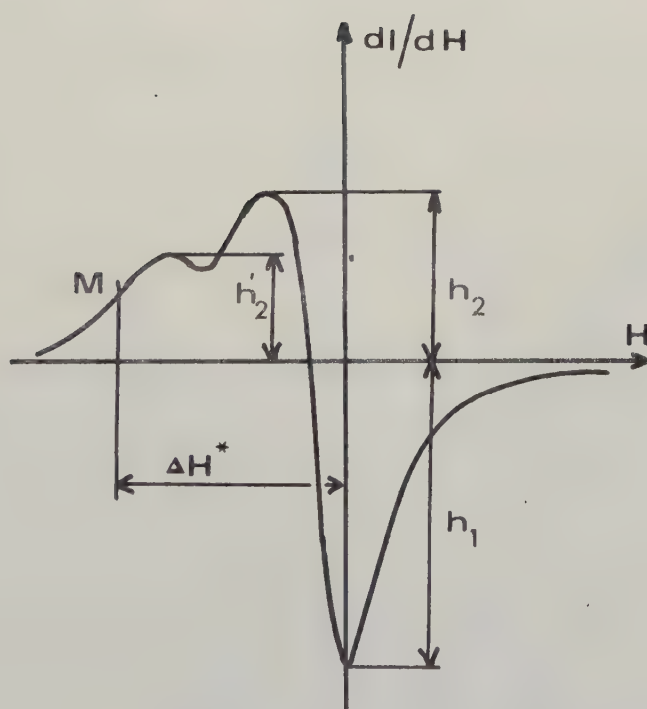
type III : spectre symétrique ($\delta = 1$ figure I-6) : il est dû, souvent, à une espèce paramagnétique placée dans un environnement de symétrie élevée (isotropie). Il peut cependant correspondre à l'un des types précédents lorsque le paramètre d'anisotropie est faible ($\delta < 2$). Il faut alors accroître δ expérimentalement et ne tirer de conclusions sur la symétrie environnante qu'en fonction du spectre le mieux résolu.

VIII - CALCUL THEORIQUE DU FACTEUR g DANS LE CAS DES IONS DES METAUX DE TRANSITION.

A l'intérieur d'un cristal, chaque ion est soumis de la part de ses voisins à un champ électrostatique interne appelé champ cristallin. Ce champ produit une décomposition des niveaux énergétiques des ions analogue à celle que donne un champ électrique extérieur (effet STARK) sur les niveaux d'un atome. Cette décomposition des niveaux, sous l'effet d'un champ cristallin, est par suite appelée "effet STARK interne". Nous allons voir comment calculer les composantes du facteur g en utilisant la méthode de PRYCE ⁽¹⁸⁾.

1°) Méthode des perturbations

Dans le cas d'un ion réel non isolé, les fonctions d'onde orbitales $|\psi\rangle$ sont solutions de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien,

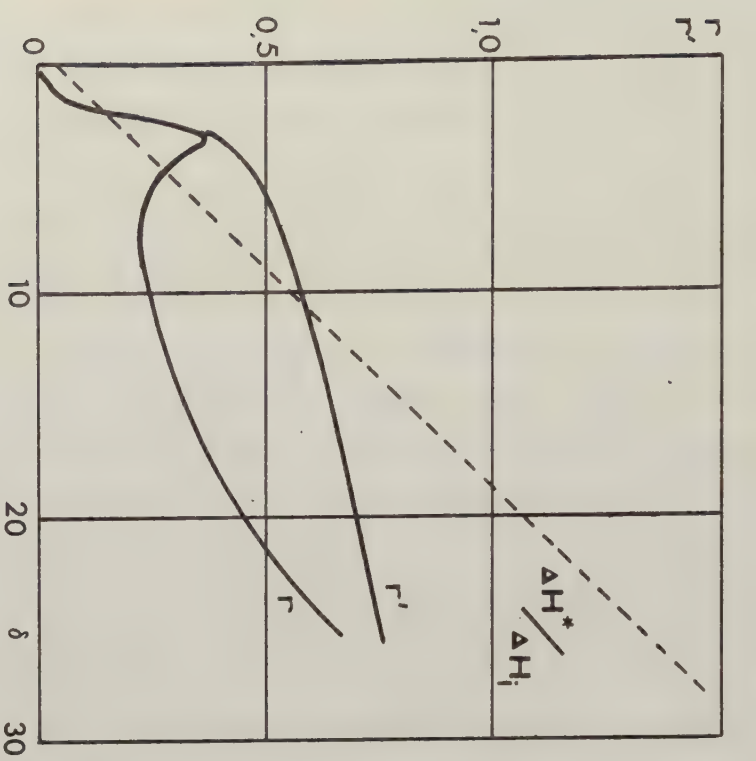


$$r = \frac{h_1 - h_2}{h_1 + h_2}$$

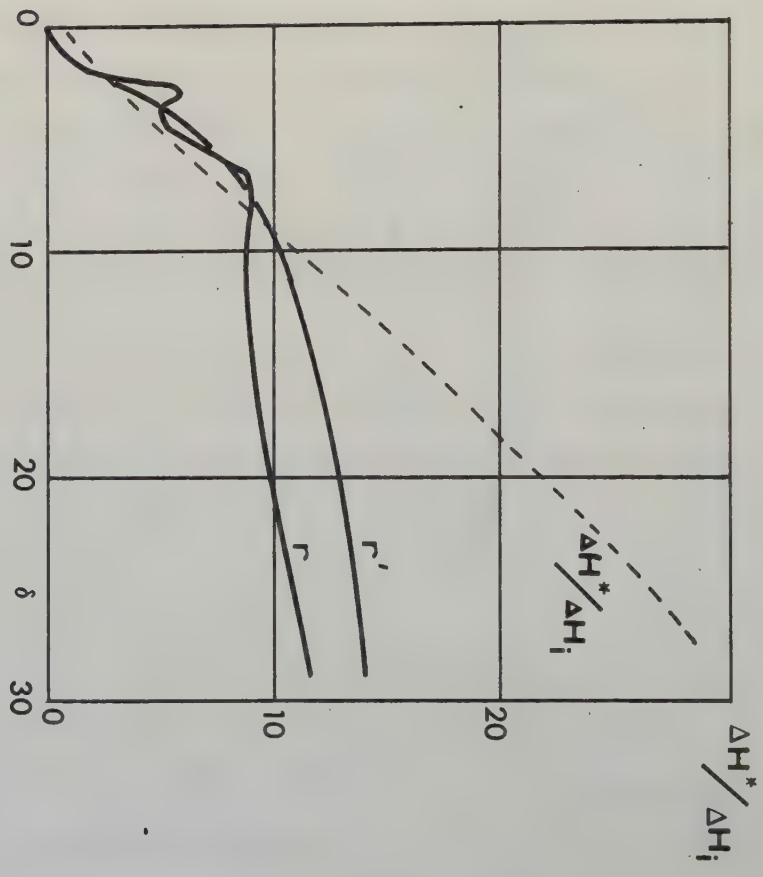
$$r' = \frac{h_1 - h_2'}{h_1 + h_2}$$

figure I-8

Détermination des paramètres r , r' et ΔH^* à partir d'un spectre expérimental (d'après réf. (8)).



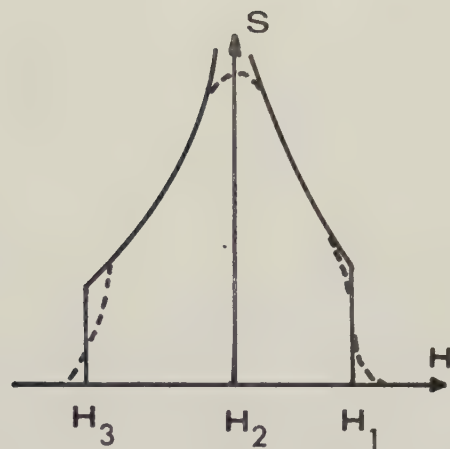
a)



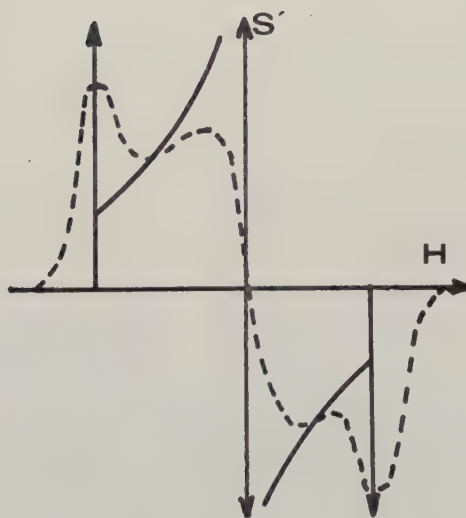
b)

figure 1.9

Abaques (d'après réf. (8)) donnant les variations de r , r' et $-\frac{\Delta H^*}{\Delta H_i}$ en fonction de δ .
 courbes a : cas des raies individuelles gaussiennes.
 courbes b : cas des raies individuelles lorentziennes.



a)



b)

figure 1-10

Forme des spectres d'absorption (a) et de leurs dérivées (b) dans le cas d'une symétrie orthorhombique. Les courbes en traits pleins sont les courbes théoriques et celles en pointillés sont les courbes expérimentales. D'après réf. (7).

$$\mathcal{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (19)$$

que l'on ne sait pas résoudre (le ket $|\psi\rangle$ représente dans le formalisme de Dirac une fonction d'onde orbitale).

On suppose, par contre, que le système décrivant l'ion non perturbé, solution de $\mathcal{H}_0 |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle$ ⁽²⁰⁾ est connu. La méthode des perturbations permet de calculer les caractéristiques du système perturbé en connaissant l'état non perturbé et la perturbation. L'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + a \mathcal{H}'$$

où

$$a \mathcal{H}' \ll \mathcal{H}_0$$

est considéré comme une perturbation de $\mathcal{H}_0$. La théorie n'est valable que si $\mathcal{H}$ tend de façon continue vers $\mathcal{H}_0$ quand a tend vers zéro. Dans ce cas, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système perturbé (19) tend vers l'équation (20), $|\psi\rangle$ vers $|\psi_0\rangle$ et une valeur propre E vers la valeur propre correspondante E_0 . On montre que si l'état fondamental n'est pas dégénéré l'énergie de perturbation au premier ordre est donnée par :

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | a \mathcal{H}' | \psi_0 \rangle \quad (21)$$

qui est la valeur moyenne de la perturbation prise sur l'état non perturbé. et celle au second ordre par :

$$E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | a \mathcal{H}' | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (22)$$

où la sommation s'effectue pour tous les états excités ($n \neq 0$).

2°) Théorie du champ cristallin

Un ion, considéré comme ponctuel, est soumis à un champ électrostatique créé par les autres ions du réseau cristallin. On suppose que les ions agissent entre eux mais n'échangent pas d'électrons (ce qui revient à dire que l'on néglige la covalence). Le seul lien entre l'ion central et son entourage étant de nature électrostatique l'édifice central conserve la structure qu'il avait à l'état isolé. Suivant la symétrie de l'envi-

ronnement qui crée le champ cristallin, et, en fonction du moment cinétique total de l'ion, on peut prévoir à l'aide du théorème de WIGNER ⁽¹⁹⁾ la scission du niveau fondamental de l'ion libre. La théorie de base du champ cristallin a été imaginée par BECQUEREL ⁽²⁰⁾ et formulée en mécanique quantique par BETHE ⁽²¹⁾. La figure I-11 donne un exemple simple de décomposition du niveau fondamental suivant la symétrie du champ cristallin (par extension, on attribue au champ cristallin la même symétrie que l'environnement qui le crée).

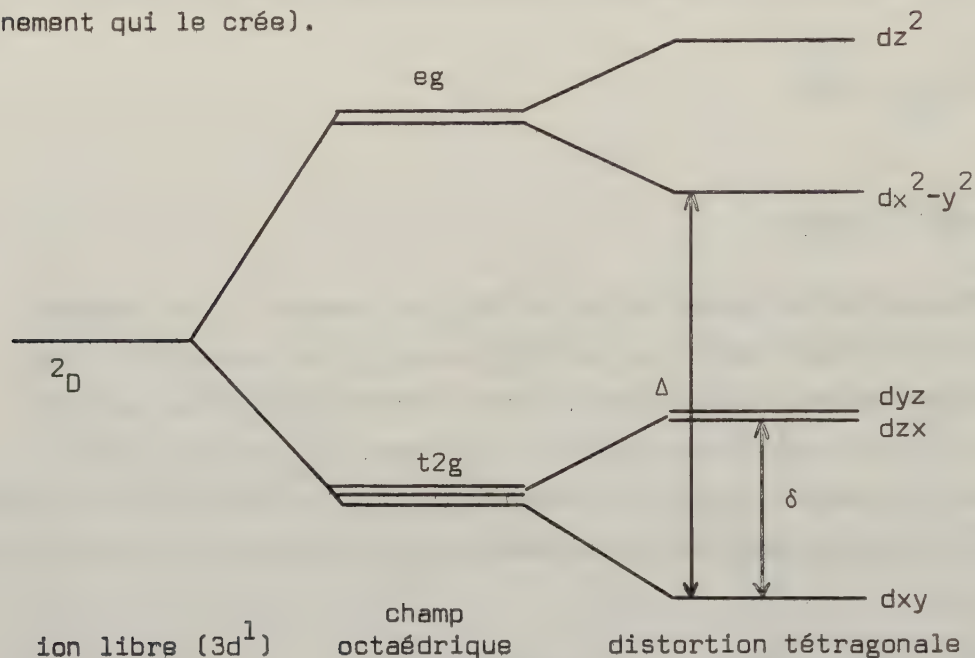


Figure I-11

Le calcul des énergies des différents états excités se fait à l'aide de la méthode des perturbations. On considère le champ cristallin comme la perturbation (le système non perturbé étant constitué par l'ion libre non engagé dans une matrice).

La partie essentielle de la théorie du champ cristallin consiste à utiliser la méthode des perturbations en considérant ce champ comme une perturbation et les propriétés de symétrie du champ cristallin tirées de la théorie des groupes.

Dans le calcul théorique du facteur g on procède en deux étapes au moins. On utilise d'abord la théorie des perturbations pour déterminer l'action du champ cristallin comme on vient de le voir. Dans la seconde étape on calcule le facteur g en considérant le couplage spin-orbite comme une perturbation. Dans des étapes ultérieures éventuelles on prend comme perturbation le terme de structure fine D , l'interaction de Fermi, etc.

3°) Calcul théorique du facteur g

L'Hamiltonien relatif à un ion $3d^n$ a pour expression :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{conf}} + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{\text{s.o.}} + \mathcal{H}_z \quad (23)$$

- $\mathcal{H}_{\text{conf}}$ est l'énergie de configuration ; elle correspond à la distribution des électrons sur les différentes orbitales possibles.

- $\mathcal{H}_e$ est l'interaction électrostatique entre les électrons équivalents

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

- $\mathcal{H}_c$ traduit l'action de l'environnement de l'ion.

- $\mathcal{H}_{\text{s.o.}}$ correspond à l'interaction spin-orbite.

- $\mathcal{H}_z$ est le terme d'énergie de ZEEMAN.

Pour les ions des métaux de transition, les ordres de grandeur des différents termes de l'hamiltonien sont en cm^{-1} :

$\mathcal{H}_{\text{conf}}$	$\mathcal{H}_e$	$\mathcal{H}_c$	$\mathcal{H}_{\text{s.o.}}$	$\mathcal{H}_z$
10^5	10^4	10^4	10^2	1

On voit que les termes $\mathcal{H}_{\text{s.o.}}$ et $\mathcal{H}_z$ sont beaucoup plus petits que les autres. On peut donc prendre pour fonction d'onde de départ les fonctions propres $|\psi_0\rangle$ du système cristallin et considérer que l'on introduit une perturbation $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{\text{s.o.}} + \mathcal{H}_z$.

On écrira donc :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

où $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien du système non perturbé (il correspond à l'ion $3d^n$ engagé dans une matrice cristalline) et $\mathcal{H}_1$ est l'hamiltonien traduisant la perturbation. $\mathcal{H}_1$ est appelé "hamiltonien de spin" car le spin n'intervient que dans cette expression :

$$\mathcal{H}_1 = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S})$$

λ est la constante de couplage spin-orbite et g_e le facteur g pour l'électron libre.

Le premier terme de $\mathcal{H}_1$ traduit l'énergie de l'interaction spin-orbite et se calcule à partir de l'équation d'onde linéaire de DIRAC ^(22a). Le deuxième terme correspond aux énergies d'interaction des moments cinétiques orbital et de spin avec le champ appliqué H : c'est le terme ZEEMAN.

Le calcul du facteur g est effectué suivant la méthode de PRYCE ⁽¹⁸⁾, en écrivant que $\mathcal{H}_1$ est égal à $\mu_B H \cdot g \cdot S$.

On suppose que l'état fondamental est un singlet orbital c'est-à-dire qu'il n'est pas dégénéré et que $\langle L_1 \rangle = 0$. L'énergie de perturbation au premier ordre s'écrit d'après la relation (21) :

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | \mathcal{H}_1 | \psi_0 \rangle$$

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) | \psi_0 \rangle$$

Pour simplifier la notation écrivons $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_n\rangle$ respectivement $|o\rangle$ et $|n\rangle$ symboles qui représentent les fonctions d'onde de l'état fondamental orbital et des différents états excités.

$$E^{(1)} = \langle o | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) | o \rangle$$

Le terme $\mu_B \vec{H} \cdot g_e \vec{S}$ ne contient pas d'opérateur agissant sur l'orbite et on a :

$$\langle o | \mu_B \vec{H} \cdot g_e \vec{S} | o \rangle = \mu_B \vec{H} \cdot g_e \vec{S} \langle o | o \rangle = \mu_B \vec{H} \cdot g_e \vec{S}$$

car

$$\langle o | o \rangle = 1.$$

Les termes du type :

$$\langle o | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} | o \rangle = \lambda \vec{S} \cdot \langle o | \vec{L} | o \rangle$$

et

$$\langle o | \mu_B \vec{H} \cdot \vec{L} | o \rangle = \mu_B \vec{H} \cdot \langle o | \vec{L} | o \rangle$$

sont nuls puisque :

$$\langle \vec{L} \rangle = \langle o | \vec{L} | o \rangle = 0$$

L'expression de l'énergie de perturbation au premier ordre est donc :

$$E^{(1)} = \mu_B \vec{H} \cdot g_e \cdot \vec{S}. \quad (25)$$

On retrouve là un résultat déjà obtenu : Quand le moment angulaire orbital $\vec{L}$ est bloqué ($\langle \vec{L} \rangle = 0$) seul le spin contribue au paramagnétisme.

L'expression de l'énergie de perturbation au second ordre (relation 22) s'écrit :

$$E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}$$

où E_n et E_0 sont les énergies des niveaux d'ordre n et 0 respectivement. L'hamiltonien de spin étant un opérateur hermitique, on peut écrire :

$$E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S}) | n \rangle \langle n | \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \mu_B \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S}) | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

Les termes qui ne contiennent pas l'opérateur L disparaissent car $\langle 0 | n \rangle$ est nul pour n différent de zéro. Il reste alors :

$$E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{(\mu_B \vec{H} + \lambda \vec{S}) \cdot \langle 0 | \vec{L} | n \rangle (\mu_B \vec{H} + \lambda \vec{S}) \cdot \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

En ne conservant que les termes linéaires en $\lambda \mu_B H$ il vient :

$$E^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{2\mu_B \lambda \vec{H} \cdot \vec{S} \cdot \langle 0 | \vec{L} | n \rangle \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$E^{(2)} = - 2\mu_B \lambda \vec{H} \cdot \vec{S} \cdot \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \vec{L} | n \rangle \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (26)$$

L'énergie de perturbation totale (du premier ordre et du second ordre) s'écrit :

$$E^{(1)} + E^{(2)} = \mu_B \vec{H} \cdot g_e \cdot \vec{S} - 2\mu_B \lambda \vec{H} \cdot \vec{S} \cdot \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \vec{L} | n \rangle \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$E^{(1)} + E^{(2)} = \mu_B \vec{H} (g_e - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \vec{L} | n \rangle \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0}) \cdot \vec{S}$$

Comme $E^{(1)} + E^{(2)} = \mu_B \vec{H} \vec{S}$ et qu'une notation tensorielle a été choisie pour g il vient :

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (27)$$

(δ_{ij} est le symbole de KRONECKER).

Il faut prendre garde que ces calculs ne sont valables que si le couplage spin-orbite intervient comme une perturbation (c'est-à-dire quand on a : $E_n - E_0 \gg \lambda$) et si le niveau fondamental n'est pas dégénéré.

4°) Exemple de calcul

Pour les ions de transition à couche d incomplète les cinq orbitales d de l'ion libre ont la même énergie (dégénérescence d'ordre cinq). On a l'habitude de les classer en fonction de leurs moments cinétiques orbitaux c'est-à-dire selon les valeurs m_L du nombre L_z : 2, 1, 0, -1 et -2. Comme on ne considère que ces niveaux orbitaux, on caractérisera symboliquement chaque niveau par la seule variable commune m_L soit $|2\rangle$, $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ et $|-2\rangle$.

Lorsque l'ion de transition est situé dans un environnement donné, la théorie du champ cristallin permet de connaître la nouvelle répartition des niveaux orbitaux et on peut alors calculer les composantes du facteur g .

Prenons comme exemple celui de la figure I-11. Les nouveaux états dépendent des orbitales d réelles qui ne sont plus fonctions propres de L_z car elles sont modifiées par la symétrie octaédrique. Les nouvelles orbitales sont des combinaisons linéaires des orbitales initiales. On montre qu'elles peuvent s'écrire ⁽²³⁾ :

$$e_g \begin{cases} dz^2 = |0\rangle \\ dx^2 - y^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |-2\rangle) \end{cases} \quad t2g \begin{cases} dxy = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle) \\ dyz = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|1\rangle + |-1\rangle) \\ dxz = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |-1\rangle) \end{cases} \quad (28)$$

Un calcul de perturbations montre qu'un champ octaédrique distordu tétraгонаlement peut conduire au niveau fondamental singlet dxy .

La relation (27) peut s'appliquer et devient :

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\lambda \sum_{n \neq xy} \frac{\langle xy | L_i | n \rangle \langle n | L_j | xy \rangle}{E_n - E_{(xy)}}$$

Calcul de g_{zz} .

Le problème revient à calculer les éléments de matrice $\langle n | L_z | 0 \rangle$.
D'après les relations (28) :

$|xy\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle)$. On peut donc écrire comme L_z est opérateur linéaire :

$$L_z |xy\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (L_z |2\rangle - L_z |-2\rangle)$$

Or on sait ⁽²⁴⁾ que les harmoniques sphériques sont fonctions propres de l'opérateur L_z avec m comme valeur propre :

$$L_z |Y_1^m\rangle = m |Y_1^m\rangle \quad (29a) \quad \text{en opérant en u.a. } (\hbar = 1)$$

On a donc :

$$L_z |2\rangle = L_z |Y_2^2\rangle = 2 |Y_2^2\rangle$$

et

$$L_z |-2\rangle = L_z |Y_2^{-2}\rangle = -2 |Y_2^{-2}\rangle$$

D'où, en tenant compte des relations (28) :

$$L_z |xy\rangle = -2i |x^2 - y^2\rangle$$

L'élément de matrice $\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle$ s'écrit alors :

$$\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle = \langle x^2 - y^2 | -2i | x^2 - y^2 \rangle = -2i$$

l'opérateur L_z étant hermitique on a :

$$\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle^* = \langle xy | L_z | x^2 - y^2 \rangle = 2i$$

d'où :

$$g_{zz} = 2,0023 - 2\lambda \cdot \frac{-4i^2}{E_{(x^2-y^2)} - E_{(xy)}}$$

On remarquera que la sommation avec $n \neq 0$ se ramène à un seul terme car pour les autres états orbitaux excités tels que :

$$|n\rangle = \begin{cases} |z^2\rangle \\ |yz\rangle \\ |zx\rangle \end{cases}$$

l'élément de matrice $\langle n | L_z | xy \rangle$ égal à $\langle n | -2i | x^2 - y^2 \rangle$ est nul, à cause de l'orthogonalité des fonctions d'onde. On obtient finalement :

$$g_{zz} = 2,0023 - \frac{8 \lambda}{E_{(x^2-y^2)} - E_{(xy)}}$$

Calcul de g_{xx} et g_{yy} .

Pour le calcul des éléments de matrice $\langle n | L_x | xy \rangle$ et $\langle n | L_y | xy \rangle$ on utilise les opérateurs de déplacement (shift operators) définis par :

$$L^+ = L_x + i L_y : \text{opérateur d'élévation}$$

$$L^- = L_x - i L_y : \text{opérateur d'abaissement}$$

On peut obtenir par addition ou soustraction :

$$L_x = \frac{L^+ + L^-}{2} \text{ et } L_y = \frac{L^+ - L^-}{2i}$$

L'introduction de tels opérateurs de déplacement vient du fait que les harmoniques sphériques Y_1^m sont fonctions propres de ces opérateurs. En effet, on a en unités atomiques ($\hbar = 1$).

$$L^+ Y_1^m = \{1(1+1) - m(m+1)\}^{1/2} Y_1^{m+1} \quad (29b)$$

$$L_x |xy\rangle = \frac{L^+ + L^-}{2} |xy\rangle \text{ or : } |xy\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle)$$

$$\text{d'où } L_x |xy\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{i\sqrt{2}} (L^+ |2\rangle - L^+ |-2\rangle + L^- |2\rangle - L^- |-2\rangle) \right\}$$

L'application de l'équation aux valeurs propres (29b) aboutit à :

$$L_x |xy\rangle = - \frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_2^1\rangle - |Y_2^{-1}\rangle) = + i (- \frac{|1\rangle - |-1\rangle}{\sqrt{2}})$$

c'est-à-dire :

$$L_x |xy\rangle = i |xz\rangle$$

De la même manière on démontre que :

$$L_y |xy\rangle = i |yz\rangle$$

d'où :

$$g_{xx} = 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{(xz)} - E_{(xy)}}$$

$$g_{yy} = 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{(yz)} - E_{(xy)}}$$

Comme :

$$E_{(xz)} - E_{(xy)} = E_{(yz)} - E_{(xy)} \quad (\text{fig. I-11})$$

on a finalement :

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\lambda}{\delta}$$

et

$$g_{zz} = g_{//} = 2,0023 - \frac{8\lambda}{\Delta}$$

(30)

en posant :

$$E_{(xz)} - E_{(xy)} = \delta \text{ et } E_{(x^2-y^2)} - E_{(xy)} = \Delta$$

Ces relations, établies dans le cas d'une symétrie connue ou supposée, permettent d'exploiter les résultats expérimentaux RPE de trois manières :

*
- elles rendent possible le calcul des valeurs théoriques des composantes du facteur g si les calculs théoriques de Δ et δ , à partir de la théorie du champ cristallin, le sont. La comparaison avec les valeurs expérimentales confirme ou infirme la validité de la symétrie choisie (25).

* Les constantes de couplage spin-orbite, dans le cas des ions des métaux de transition, sont connues. Elles sont positives lorsque l'orbitale 3d est moins qu'à moitié remplie et négatives dans le cas contraire.

- si le calcul théorique de Δ et δ n'est pas possible (c'est le cas quand on ne connaît pas les distances et les angles entre les différents ions), elles peuvent donner* des valeurs semi-théoriques des composantes du facteur g en remplaçant Δ et δ par leurs mesures expérimentales (obtenues par spectroscopie U.V.). La comparaison avec les valeurs expérimentales des composantes de g renseigne sur l'exactitude de la symétrie choisie (26).

- Si Δ et δ ne peuvent pas être obtenues expérimentalement, elles donnent accès à ces valeurs car on connaît les valeurs expérimentales des composantes de g . Une comparaison avec les résultats décrits dans la bibliographie pour des cas semblables peut parfois indiquer si la symétrie choisie est vraisemblable (27).

Lorsque la symétrie environnante n'est pas connue on ne peut pas effectuer le calcul des expressions théoriques du facteur g . Néanmoins la forme du spectre RPE indique parfois si cette symétrie est octaédrique ou tétraédrique ($g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$), axiale ($g_{zz} = g_{//}$ et $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$) ou orthorhombique ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$).

Enfin il faut remarquer qu'il est assez difficile de connaître à priori la symétrie exacte dans laquelle l'espèce étudiée est engagée. En effet, alors que la structure cristalline environnante peut être déterminée par d'autres méthodes, la nature des distortions Jahn-Teller possibles est inconnue. De plus, la théorie précédente a été élaborée avec l'approximation de champ cristallin ionique. La tendance à la covalence, qui est plus ou moins importante, peut modifier fortement la grandeur du paramètre g . Néanmoins et en première approximation la théorie précédente permet de rendre compte de nombreux spectres RPE et de la symétrie des espèces paramagnétiques correspondantes.

Conclusion.

Nous avons essayé, dans ce chapitre, de montrer que la connaissance du facteur g est très importante pour déterminer la symétrie

* En toute rigueur, pour obtenir les relations (30), il faut savoir quel est le niveau fondamental.

de l'environnement des espèces paramagnétiques. De la même façon qu'une substance réfringente anisotrope possède des propriétés optiques différentes selon l'incidence de la lumière, le facteur g d'une substance paramagnétique dépend de l'orientation de l'axe principal du cristal avec le champ magnétique appliqué. Toute substance anisotrope peut donc être caractérisée par un ellipsoïde des indices dans le premier cas et un ellipsoïde des g dans le second cas.

La mesure des composantes g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} du facteur g est possible non seulement pour les monocristaux mais aussi pour les poudres polycristallines avec une bonne précision dans la majorité des cas. L'étude détaillée d'un spectre de poudres permet de connaître la forme des raies individuelles (donc le type d'interaction), la largeur de ces raies (donc un des temps de relaxation) et le centre de la première de ces raies (donc $g_{\perp}$). La précision de ces déterminations dépend essentiellement du paramètre d'anisotropie dont on peut modifier expérimentalement la valeur en changeant certaines conditions d'enregistrement.

Le calcul théorique du facteur g peut être fait en appliquant la méthode des perturbations et en utilisant les résultats de la théorie du champ cristallin. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales permet soit de confirmer le modèle de symétrie choisi pour le calcul théorique soit d'accéder aux séparations des niveaux orbitaux dues à l'action du champ cristallin et du couplage spin-orbite.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - MATIERES PREMIERES.

1°) Variétés cristallines du bioxyde de titane

a) Description

Le bioxyde de titane peut cristalliser sous trois formes : l'anatase, la brookite et le rutile. L'anatase et le rutile cristallisent dans le système quadratique et la brookite dans le système orthorhombique. Le réseau est composé d'octaèdres TiO_6 dont la forme et la position diffèrent suivant la variété cristalline. La symétrie de ces octaèdres joue un grand rôle en RPE, car l'environnement de l'espèce paramagnétique intervient dans la forme des signaux. La figure (II-1) donne la représentation des octaèdres et le tableau (1) la valeur des distances interatomiques en angströms pour le rutile et l'anatase ⁽²⁸⁾.

Tableau 1

Liaison	Rutile	N°	Anatase	N°
4 Ti-O	$1,946 \pm 0,003$	(1)	$1,937 \pm 0,003$	(1)
2 Ti-O	$1,984 \pm 0,004$	(2)	$1,964 \pm 0,009$	(2)
O-O	$2,779 \pm 0,001$	(3)	$2,802 \pm 0,005$	(3)
O-O	$2,526 \pm 0,009$	(4)	$2,446 \pm 0,010$	(4)
O-O	$2,9591 \pm 0,0003$	(5)	$3,040 \pm 0,001$	(5)

On remarquera que, pour l'anatase et le rutile, il y a 2 liaisons Ti-O allongées dans chaque octaèdre. La longueur de ces liaisons est plus courte dans l'anatase que dans le rutile pour lequel ces liaisons sont donc plus faibles.

b) Transformation anatase-rutile (29)

Par élévation de température, l'anatase se transforme en brookite puis en rutile. Alors que les domaines d'existence de l'anatase et du rutile sont étendus celui de la brookite est faible. C'est pourquoi la transformation anatase-rutile a surtout été étudiée. Suivant les conditions expérimentales employées, celle-ci s'effectue à une vitesse différente.

- transformation en fonction de la température

Les échantillons d'anatase sont chauffés pendant un temps constant à différentes températures. La figure (II-2) donne les courbes de transformation anatase-rutile. On a tracé le pourcentage de rutile, déterminé par diffraction des rayons X, en fonction de la température de chauffage, pour différentes teneurs en hydrogène dans des mélanges hydrogène-azote.

Il faut souligner que, suivant la nature du bioxyde de titane (poudre ou monocristal), les courbes de la figure II-2 subissent une translation selon l'axe des températures.

- transformation en fonction du temps

La transformation s'effectue à température constante (1017°C) pour des temps de chauffage différents. On obtient les courbes de la figure (II-3).

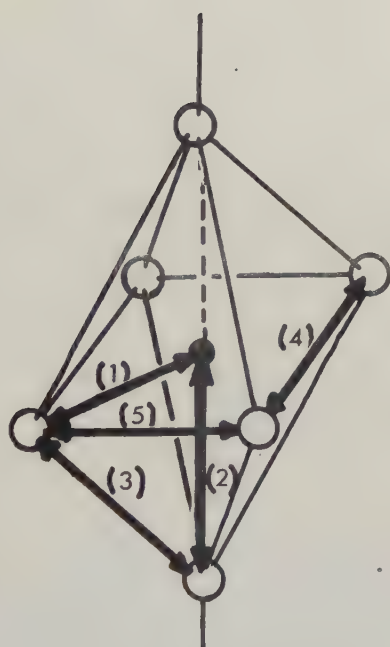
On constate que la transformation est plus rapide quand elle est effectuée dans l'air que sous vide.

Le changement de phase implique :

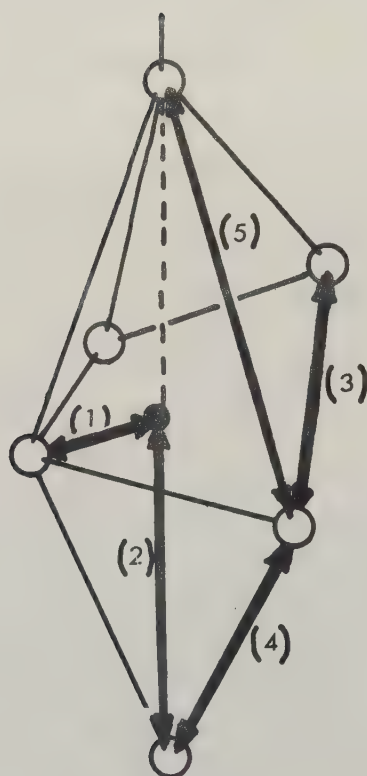
- i) une réduction du volume de la maille de 8 % environ.
- ii) la rupture de 2 des 6 liaisons Ti-O.
- iii) un déplacement des ions Ti^{4+} .
- iv) une distortion de la charpente des ions O^{2-} .

2°) Préparation et caractéristiques du bioxyde de titane obtenu par voie aqueuse. (solide A).

Nous avons utilisé, au cours de notre étude, un bioxyde de titane préparé par voie aqueuse. Cependant pour interpréter certains résultats, quelques bioxydes de titane préparés par d'autres méthodes ont été employés.



RUTILE



ANATASE

figure II.1

Forme des octaèdres TiO_6 dans le bioxyde de titane. Numérotation des différentes liaisons.

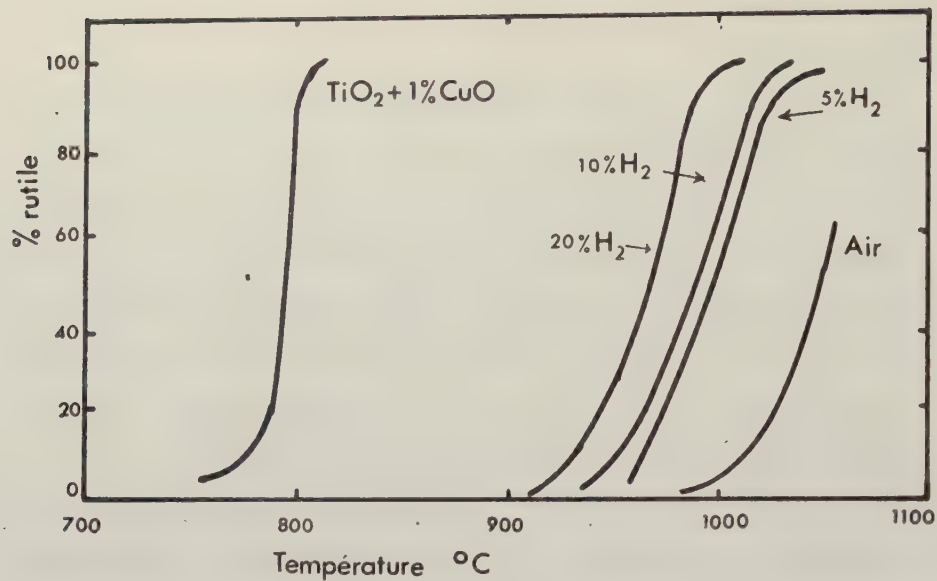


figure II-2

Transformation anatase rutile en fonction de la température de chauffage, dans différentes atmosphères.

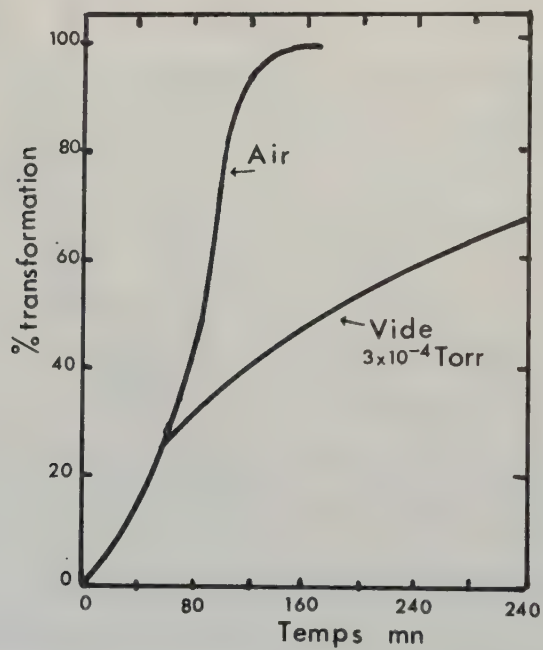


figure II-3

Transformation isotherme anatase rutile en fonction du temps, sous vide ou dans l'air.

a) Préparation (30)

Elle correspond à la réaction :



On verse goutte à goutte du tétrachlorure de titane bidistillé dans de l'eau maintenue à une température voisine de 0°C. La solution obtenue, incolore, est amenée à ébullition pendant 5 minutes. Après refroidissement la solution est neutralisée par de la soude 2N en léger excès et remise 5 minutes à ébullition. Le précipité obtenu est filtré sur verre fritté et lavé jusqu'à élimination des ions chlorures. Le produit séché à 120°C est blanc.

b) Structure

Le bioxyde de titane préparé par voie aqueuse est amorphe.

Un examen des clichés de diffraction des rayons X montre que le solide chauffé sous vide à 300°C est constitué par de l'anatase. La transformation en rutile débute aux environs de 500°C pour se terminer vers 850°C. On remarque, en outre, que l'état de cristallisation s'améliore quand la température de chauffage augmente.

c) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par adsorption d'azote à -196°C en utilisant la méthode B.E.T. La figure (II-4) donne l'évolution de la surface spécifique d'un échantillon d'anatase chauffé sous vide pendant un temps donné (20 heures) en fonction de la température de traitement thermique.

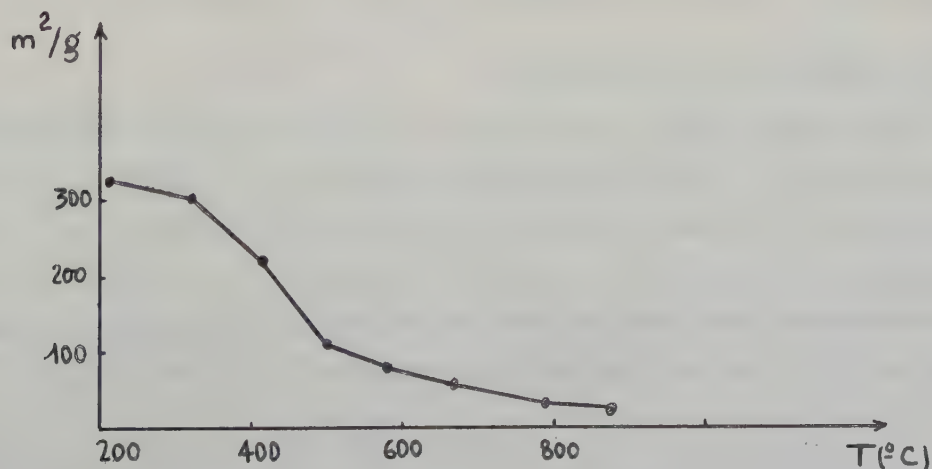


Figure II-4

d) Porosité

Nous avons déterminé l'isotherme complète d'adsorption d'azote pour un échantillon chauffé à 200°C sous vide (figure II-5). Le calcul de la distribution en fréquence de rayon de pores donne les résultats suivants :

- 32 % de pores de rayon compris entre 40 et 50 Å
- 44 % de pores de rayon compris entre 50 et 80 Å
- 24 % de pores de rayon supérieur à 80 Å

e) Diamètre des grains

Le diamètre des grains a été mesuré suivant la méthode décrite par Guichard ⁽³¹⁾. On assimile les grains à des sphères équivalentes. Leur diamètre varie entre 3 et 50 μ .

f) Analyse du produit

L'analyse du bioxyde de titane par spectrographie d'arc en courant continu a été effectuée. Quelques raies de faible intensité indiquent la présence de traces de Mg, Al, Sn et Si.

Le produit étant précipité par la soude, on retrouve des traces plus importantes de Na.

3°) Autres bioxydes de titane étudiés

a) TiO₂ préparé également par voie aqueuse (solide B)

Nous avons utilisé un bioxyde de titane préparé comme le solide A, mais la neutralisation est effectuée par de l'ammoniaque. La surface spécifique est de l'ordre de 350 m²/g. Il s'agit d'anatase amorphe.

b) TiO₂ préparés par l'industrie

Nous avons, enfin, employé deux oxydes de titane industriels. L'un, provenant de la firme Degussa, est préparé par la méthode du chalumeau et constitué d'anatase contenant 15 % de rutile (solide C). Sa surface spécifique est de 56 m²/g. L'autre, provenant de la firme British Titania, est préparé par voie aqueuse et constitué par du rutile (solide D). La neutralisation, dans ce cas, est effectuée par de l'ammoniaque.

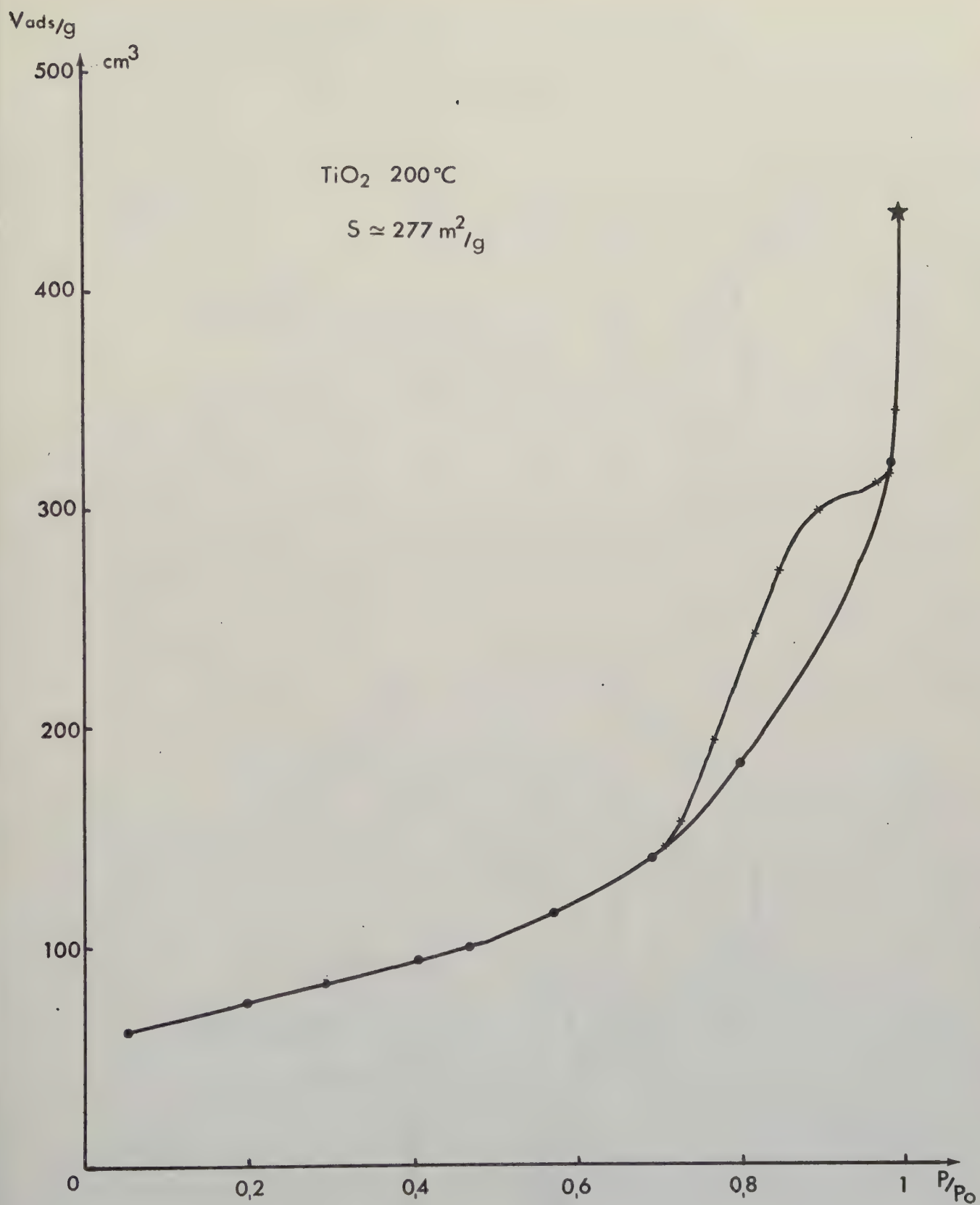


figure II-5

Isotherme d'adsorption d'azote pour un échantillon chauffé à $200^\circ C$ sous vide.

Evolution en fonction du temps de la concentration
en espèces paramagnétiques créées par chauffage sous
hydrogène d'un bioxyde de titane.

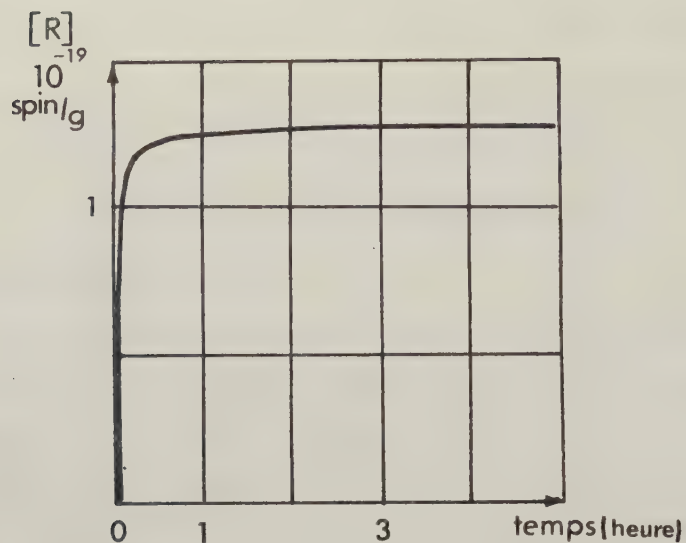


figure II-7

P = 10 torr H₂

T = 500 °C

Cellules : a) de traitement thermique

b) d'adsorption de gaz

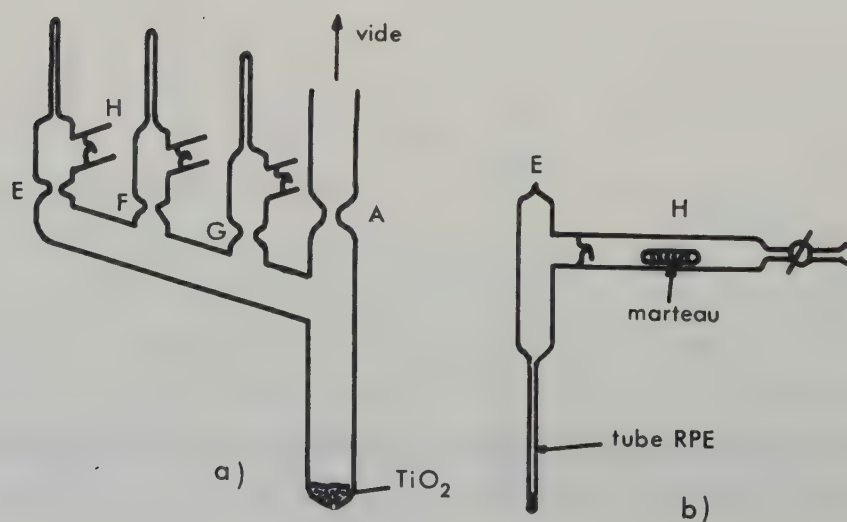


figure II-6

4°) Réactifs

a) O_2 - L'oxygène que nous avons employé est celui fourni par la Société Air Liquide. Sa pureté est de 99,98 %.

b) SO_2 - C'est un produit de la firme Serlabo. La purification est effectuée par plusieurs cycles de désorption à la température de l'azote liquide puis retour à l'état liquide pour libérer l'oxygène.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1°) Conditions de traitement thermique

a) Appareillages

- rampe à vide
.....

Le système à vide comprend une pompe à palettes deux étages, une pompe à diffusion de mercure, un piège à niveau d'azote liquide constant et une jauge ionique. Pour avoir un vide poussé et reproductible nous avons évité la présence de graisse en remplaçant les robinets par un système magnétique sur le vide primaire. A chaque essai, les cellules sont donc soudées sur la rampe. Le même dispositif a été employé pour effectuer des traitements thermiques en atmosphère contrôlée.

- cellule
.....

Nous avons utilisé une cellule permettant d'obtenir un traitement thermique homogène et reproductible du solide et donnant pour une même température de traitement thermique plusieurs échantillons identiques (fig. II-6).

b) Choix des conditions

Dans ce qui suit, nous étudions les paramètres influant d'abord sur la concentration des espèces paramagnétiques puis sur leur nature, afin de définir un traitement thermique standard reproductible.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté que le degré de réduction d'échantillons de bioxyde de titane est fonction de la surface spécifique, du temps de réduction, de la température de traitement, de la nature de l'atmosphère réductrice, de la phase cristalline et de la pression réduite. Ces résultats, joints à quelques données bibliographiques, nous ont conduit aux conclusions suivantes.

α) paramètres influant sur le nombre de défauts formés

i) Surface
.....

Nous avons vu que les défauts créés par un traitement thermique réducteur proviennent du départ d'ions oxygène ou d'ions titane. Pour choisir les ions qui quittent le réseau, la manière la plus simple est, en supposant tous les atomes ionisés, de calculer l'énergie coulombienne de liaison qu'ils possèdent et d'éliminer ceux qui sont le plus faiblement retenus. Il apparaît que les ions les plus labiles sont situés sur la surface. On peut en conclure que, toutes choses égales par ailleurs, le degré de réduction sera d'autant plus grand que la surface spécifique sera importante.

ii) Nature de la phase cristalline
.....

Le degré de réduction dépend de la nature de la phase cristalline superficielle. En effet, les distances correspondantes titane oxygène sont plus grandes dans le cas du rutile que dans le cas de l'anatase (tableau I), conduisant à une réduction plus facile du rutile par rapport à l'anatase.

iii) Température de traitement thermique
.....

L'énergie nécessaire à la rupture des liaisons Ti-O et au transport des atomes du réseau vers la phase gazeuse est fournie par le chauffage. Or cette énergie calorifique augmentant avec la température du traitement thermique entraîne un accroissement du nombre de défauts formés.

iv) Temps
.....

Le temps de chauffage intervient, comme nous l'avons vu (figure II-3) dans la transformation anatase-rutile. Si le solide est chauffé à une température suffisamment élevée, comme l'ont montré expérimentalement Lu Tun Sin et Rapoport ⁽³²⁾, le degré de réduction dépend également du temps de traitement (figure II-7). Pour éliminer l'influence de ce paramètre, nous avons choisi une durée moyenne de traitement thermique (20 heures) telle qu'une variation de plusieurs heures n'entraîne pas de modification du nombre de défauts formés.

v) Compression et broyage
.....

Les contraintes que subit le catalyseur favorisent la création de défauts lors d'un traitement ultérieur sous vide, soit en accélérant

la transformation anatase-rutile, soit en augmentant la surface spécifique du solide. En effet, certains auteurs ont montré qu'un broyage intensif amorphise l'anatase et fait apparaître une phase rutile très mal cristallisée ⁽³³⁾. Dans ce cas, la durée de chauffage nécessaire à la transformation ultérieure complète anatase-rutile est d'autant plus faible que le broyage a été plus prolongé. D'autres auteurs, enfin, ont mis en évidence que les propriétés semiconductrices de l'anatase sont exaltées lorsque le solide est comprimé ⁽³⁴⁾.

vi) Pression réduite
.....

La pression réduite à laquelle sont soumis les échantillons doit être telle que les pressions partielles d'oxygène et de graisses organiques soient les plus faibles possibles. En effet, les gaz, quand ils sont oxydants, arrêtent la réduction et l'accélèrent quand ils sont réducteurs. Pour pallier ces deux inconvénients il faut, d'une part, employer un système de vide poussé qui favorise la création de défauts (la pression partielle d'oxygène est alors pratiquement nulle) et d'autre part, supprimer la présence de graisse (le vide obtenu est alors meilleur et reproductible).

vii) Nature de l'atmosphère
.....

Importante dans le cas des pressions réduites la nature de l'atmosphère l'est aussi pour les pressions plus élevées. Réductrice, une atmosphère (H_2 , CO, hydrocarbures, etc.) favorise la non stoechiométrie alors que, oxydante, elle l'empêche. De plus la transformation anatase-rutile se fait avec des vitesses différentes suivant la nature et la pression du gaz dans lequel elle s'effectue ⁽²⁹⁾.

Bien qu'ayant trait aux paramètres importants qui influent sur le nombre de défauts formés, cette description n'est pas complète. Elle n'envisage pas, en particulier, l'influence des conditions de conservation des échantillons.

En résumé, suivant les conditions expérimentales de réduction du solide, l'influence relative de ces paramètres varie et conduit à une concentration déterminée en défauts.

β) paramètres influant sur la nature des défauts

La nature d'un défaut varie non seulement avec sa structure propre (par exemple un centre V et un centre F bien que tous deux para-

magnétiques ne sont pas semblables) mais aussi avec son environnement. En effet, comme nous l'avons vu dans le calcul théorique du facteur g au chapitre I, la symétrie cristalline, en particulier, confère au défaut des caractéristiques données.

Dans notre cas, le même ion Ti^{3+} a des caractéristiques différentes suivant qu'il est créé dans le réseau de l'anatase ou dans celui du rutile.

Ainsi tout paramètre qui influe sur la transformation cristalline anatase-rutile influe également sur la nature des espèces paramagnétiques créées par réduction.

Comme leur nombre, la nature des défauts dépend notamment de la variété cristalline, de la température de traitement thermique, de la compression et du broyage, de la nature de l'atmosphère et également du mode de préparation du catalyseur.

Le bioxyde de titane est préparé généralement soit par voie aqueuse soit par la méthode du chalumeau. Il a été montré ⁽³⁵⁾ dans le premier cas que la nucléation conduit à la phase anatase quand elle s'effectue lentement, et à la phase rutile dans le cas contraire. La vitesse de cette nucléation dépend de paramètres tels que la molalité. La croissance du germe se fait ensuite lentement suivant la phase rutile. A l'opposé, la méthode du chalumeau, qui conduit à la trempe rapide d'une goutte de TiO_2 fondu, engendre un gradient de température qui va de l'extérieur vers l'intérieur de la particule. La surface est donc constituée par la phase anatase et le centre, où la température est la plus élevée, par la phase rutile. Suivant le diamètre des particules, la phase rutile est plus ou moins importante ⁽³⁶⁾.

Notre travail étant surtout qualitatif, nous avons étudié l'influence de certains des paramètres précédents sur la nature des défauts formés et choisi pour les variables indépendantes les valeurs suivantes :

- temps 20 heures
- pression $5 \cdot 10^{-7}$ torr dans le cas d'un traitement sous vide
160 torr dans le cas d'un traitement sous oxygène
100 torr dans le cas d'un traitement sous hydrogène.
- température

Pour le traitement sous vide nous avons choisi principalement 4 températures (300°C, 500°C, 700°C, 850°C), la première correspond au

domaine de stabilité de la phase anatase, la seconde et la troisième coïncident grossièrement au début et à la fin de la transformation anatase-rutile, enfin la dernière à la présence de la phase rutile seule. Les mêmes températures ont été utilisées pour le traitement sous hydrogène. Enfin pour les autres traitements les températures ont été déterminées en fonction des besoins.

2°) Conditions d'adsorption de gaz

a) Cellule d'adsorption

Le traitement thermique achevé, on scelle sous vide en A. Par gravité, on fait passer une quantité aliquote de TiO_2 dans les extrémités des tubes RPE. On scelle alors sous vide en E, F et G. Pour effectuer l'adsorption des différents gaz, on soude en H un robinet. Pour mettre en contact le gaz et l'échantillon on casse par simple percussion la pointe avec un marteau, après avoir préalablement fait le vide entre la pointe et le robinet. (figure II-6).

b) Mode d'adsorption

L'adsorption est effectuée dans le tube RPE placé dans la cavité du spectromètre. Le robinet I est relié à l'aide d'un bras mobile à une rampe à gaz classique. Ceci nous permet soit d'introduire un gaz soit de faire le vide dans la cellule et ainsi de suivre l'évolution du spectre RPE directement en fonction des conditions dans lesquelles se trouve l'échantillon. Pour quelques manipulations, on peut sortir le tube RPE de la cavité à l'aide du bras mobile. La température de l'échantillon passe alors de la température de la cavité à la température ambiante.

Les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge Mc-Leod et leur variation suivie à l'aide d'une jauge L.K.B.

3°) Conditions d'adsorption pour les réactions de transfert de charge

Nous avons utilisé la méthode décrite par Imelik et coll. [37].

4°) Spectromètre RPE

L'appareil est un spectromètre à réflexion de la firme Varian (modèle V 4502). Celui-ci possède une double cavité (mode T_{104}). L'une,

modulée à 100 Kc/s, contient l'échantillon, l'autre, modulée à 400 c/s, la référence constituée par un grain de diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH, $g = 2,0036$) qui permet la mesure du facteur g . L'enregistrement de la dérivée des courbes d'absorption de la référence et de l'échantillon est obtenu à l'aide d'un Graphispot double voie SEFRAM.

Pour interpréter les spectres, il est possible, avec un tel spectromètre, de faire varier plusieurs paramètres qui sont notamment

- la puissance hyperfréquence (h.f.),
- la température de la cavité,
- et enfin la fréquence ν (on dispose de deux fréquences

9.460 MHz et 34.500 MHz).

Le premier paramètre permet d'étudier le phénomène de saturation, le second le phénomène de relaxation spin-réseau. De plus les deux derniers font varier le facteur d'anisotropie.

Pour quelques études nous avons été amenés à construire un cryostat pour obtenir des températures inférieures à -196°C . On peut ainsi en effectuant le vide, au-dessus de l'azote liquide, descendre à -209°C environ.

De plus nous disposons d'un système permettant de faire varier la température de l'échantillon entre -190° et 300°C .

Notons que le tube porte-échantillon se trouve dans la cavité. Ainsi les températures de la cavité et de l'échantillon sont, à l'équilibre thermique, égales.

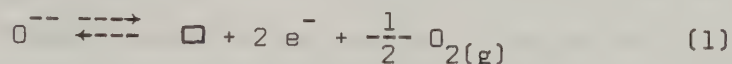
CHAPITRE III

ETUDE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES CREEES DANS LE BIOXYDE DE TITANE POLYCRISTALLIN PAR DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES

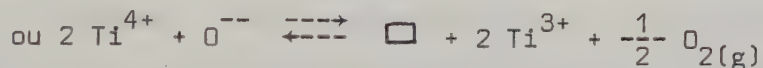
INTRODUCTION

Le traitement thermique d'échantillons de bioxyde de titane sous pression réduite ou sous atmosphère réductrice (CO , H_2) conduit à la formation de défauts que nous avons tenté d'identifier par R.P.E. Les travaux publiés concernant l'étude de la nature de ces défauts sont nombreux et aboutissent à deux hypothèses :

- soit formation de "centre hélium neutre", constitué de deux électrons piégés dans une lacune d'oxygène, qui peut s'ioniser aux dépens d'ions Ti^{4+} voisins pour donner des ions Ti^{3+} en position réticulaire normale : (38)



où $\square$ représente une lacune anionique.



- soit formation d'ions titane interstitiels $\text{Ti}_{(\text{int.})}^{4+}$ (39) :



Les constantes des équilibres (1) et (2) s'expriment par :

$$K_1 = P_{\text{O}_2}^{1/2} (\square) (e^-)^2 = \frac{1}{2} P_{\text{O}_2}^{1/2} (e^-)^3$$

$$\text{et } K_2 = P_{\text{O}_2} (\text{Ti}_{\text{int}}^{4+}) (e^-)^4 = \frac{1}{4} P_{\text{O}_2} (e^-)^5$$

et conduisent aux lois suivantes de proportionnalité entre la conductivité σ et la pression d'oxygène P_{O_2} :

$$\sigma_1 \propto (e^-) \propto P_{O_2}^{1/2}$$

$$\sigma_2 \propto (e^-) \propto P_{O_2}^{-1/5}$$

Hauffe et coll. ⁽⁴⁰⁾ trouvent que la conductivité σ est proportionnelle à $P_{O_2}^{-1/n}$, n variant de 4,5 à 5, ce qui est en meilleur accord avec la seconde loi (en effet si les espèces interstitielles sont des Ti^{3+} , $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$). Les résultats de RPE de Chester ⁽⁴¹⁾ et des considérations d'ordre structural, qui mettent en évidence des positions interstitielles favorables pour les ions titane dans le réseau du rutile, sont également en accord avec la seconde hypothèse. Cependant le premier mécanisme a été aussi vérifié par des mesures de reprise de poids du bioxyde de titane dans l'oxygène ⁽⁴²⁾, de densité et de diffraction des rayons X ⁽⁴³⁾. Il apparaît donc que les deux mécanismes sont également probables. Yahia, en particulier ⁽³⁸⁾, postule l'un ou l'autre suivant que la pression d'oxygène est inférieure ou supérieure à 10 torr.

Enfin, récemment il a été montré ⁽⁴⁴⁾, pour expliquer la variation du signe de l'effet Seebeck d'un bioxyde de titane chauffé sous vide puis réoxydé, qu'il y avait simultanément départ d'oxygène et de titane.

Quant au traitement thermique sous hydrogène, il semble qu'il favorise la formation de lacunes anioniques ⁽²⁹⁾. Le faible nombre de travaux effectués sur le bioxyde de titane par R.P.E. nous a incité à entreprendre une étude systématique de l'influence du traitement thermique sur la formation de défauts paramagnétiques.

A. PARTIE EXPERIMENTALE :

ETUDE DES DEFAUTS CREEES PAR DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES

I. TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE.

1°) Résultats

Le spectre R.P.E. d'un échantillon du solide A réduit à 300°C est enregistré à 25°C. On observe une raie n°1 symétrique d'une largeur de 3 gauss et de facteur g égal à 2,002 (figure III-1). Mais si l'on abaisse la température de la cavité progressivement de 25°C à -190°C il apparaît successivement les raies n°3 et n°2, centrées à des valeurs de g inférieures à 2. La largeur de la raie 3 diminue avec la température.

La figure III-2 donne l'allure des spectres, enregistrés à -190°C, d'échantillons réduits à différentes températures. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Températures de traitement thermique (°C)	Couleur du produit	Nombre de raies	Valeurs expérimentales du facteur g des raies n°				Largeur en gauss des raies n°	
			1	2	3 g _⊥ g _{//}		1	3
300	blanc bleuté	3	2,002	1,990	1,970	1,953	5	28
500	bleu gris clair	3	2,002	1,990	1,975	1,947	3	46
700	bleu gris	2	2,002	/	1,976	1,937	3	62
850	blanc bleuté	1	/	/	1,976	1,932	/	72

Remarques : Les largeurs, mesurées aux points de pente nulle, correspondent, pour la raie 1, à $\Delta H_{m.s.}$ et pour la raie 3 à ΔH_{an} apparent. En effet, les valeurs prises aux points de pente nulle ne représentent pas, en général, les

vraies valeurs de $H_{\perp}$ et $H_{//}$ (voir P.21, Chapitre I). Cette remarque est valable pour $g_{\perp}$ et $g_{//}$.

Ce tableau et la figure III-2 appellent les commentaires suivants :

1°) la raie 1, présente pour les températures de traitement thermique inférieures à 800°C environ, passe par un maximum à 500°C environ.

2°) la raie 3 dont la largeur augmente avec la température de traitement thermique est toujours décelée. La valeur de $g_{\perp}$ augmente avec la température de traitement thermique tandis que celle de $g_{//}$ diminue.

3°) la raie 2 est observée jusqu'à une température de l'ordre de 625°C. Le g mesuré pour la raie 2 ayant un comportement analogue au $g_{\perp}$ de la raie 3 quand la température de traitement augmente, il semble qu'il s'agisse de $g_{\perp}$.

4°) Pour déterminer si les raies observées appartiennent à une structure hyperfine mal résolue ou sont dues à des espèces paramagnétiques différentes nous avons enregistré le spectre de l'échantillon réduit à 500°C à une fréquence plus élevée (34.500 MHz). La séparation entre chaque raie augmentant dans le rapport des fréquences nous permet d'écarter l'hypothèse de l'existence d'une structure hyperfine.

Dans le but de les identifier, nous avons étudié le comportement des raies vis-à-vis de la température de la cavité résonnante et de la puissance h.f.

a) Influence de la température

Quand la température d'un échantillon passe de -190°C à 25°C, les raies, quand elles sont présentes à -190°C, se comportent ainsi :

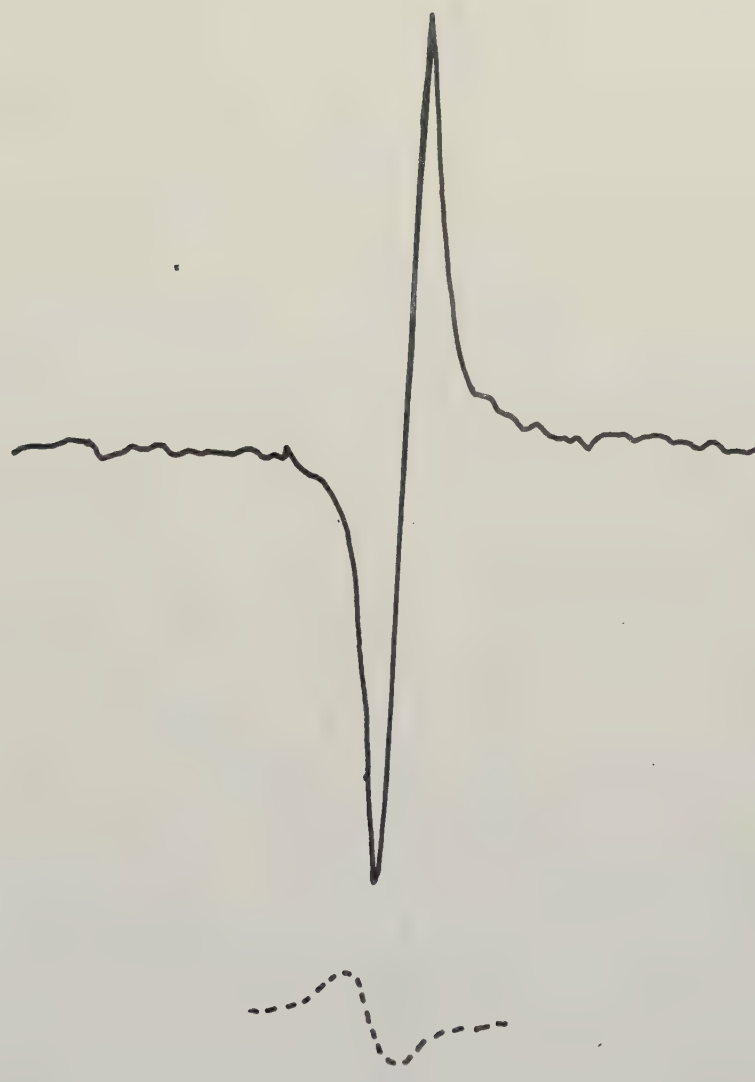
- la raie 1 est toujours visible et suit sensiblement la loi de Curie. Sa largeur est pratiquement constante.

- la raie 2 disparaît avant la raie 3 et provient donc d'une espèce paramagnétique différente de celle donnant la raie 3.

- les raies 2 et 3 ne sont plus décelables à des températures d'autant plus basses que la température de traitement thermique est élevée. De plus la largeur de la raie 3 augmente avec la température de la cavité.

b) Influence de la puissance hyperfréquence.

Afin d'obtenir les courbes de saturation, nous avons tracé la hauteur du signal en fonction de la puissance relative du champ h.f. (P_{rel})



DPPH

50 Gauss

→
H

figure III-1

Spectre enregistré à 25°C d'un échantillon (solide A) réduit à 300°C sous vide.

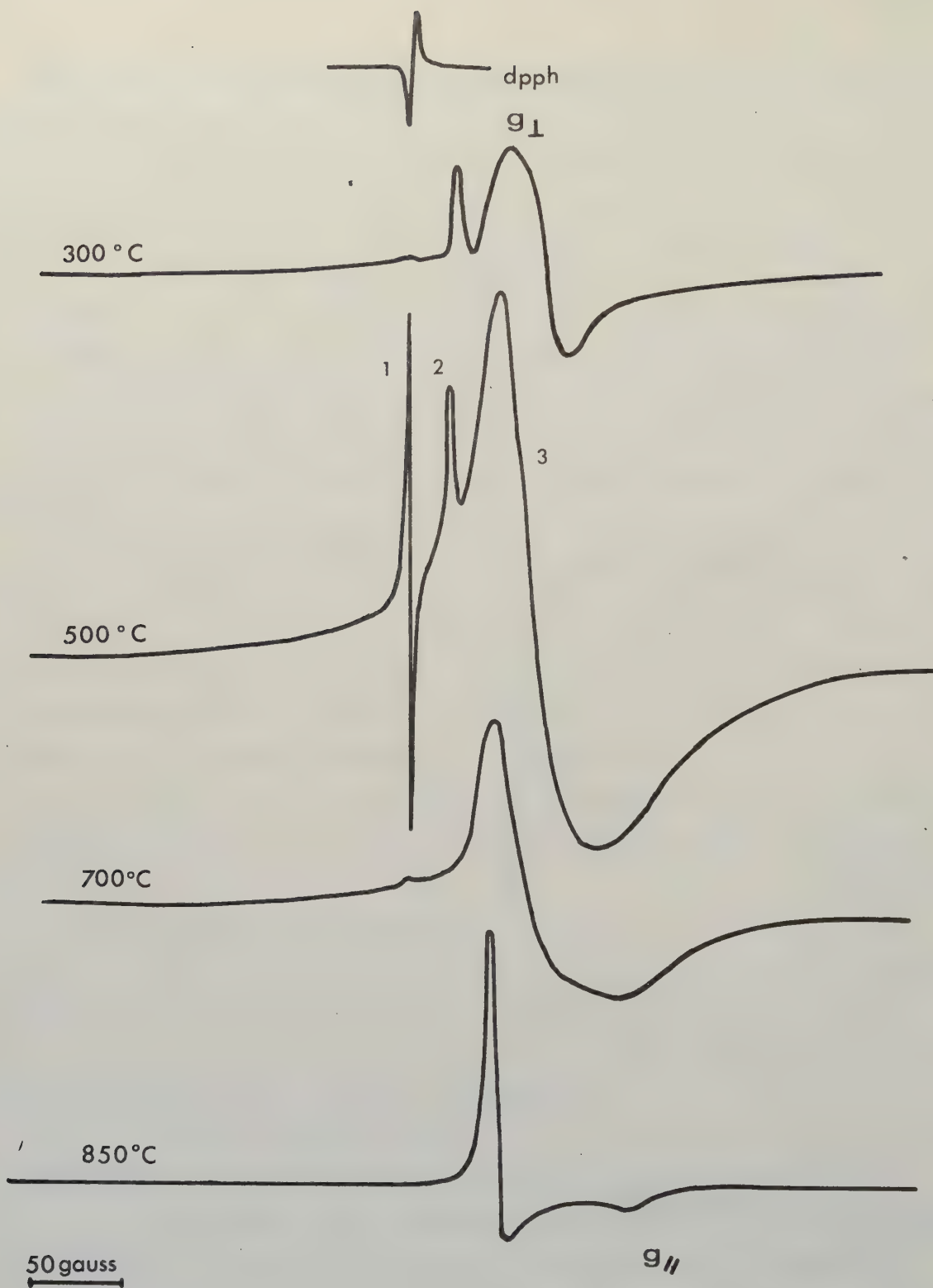


figure III-2

Température de passage : - 190 °C

Spectres, enregistrés à -190 °C, d'échantillons réduits sous vide à différentes températures (solide A).

successivement à -190°C et à température ambiante. Les figures III-3 à III-7 traduisent les résultats obtenus. On constate que :

- la raie 1 se sature plus rapidement à -190°C qu'à température ambiante.
- les raies 2 et 3 ont un comportement semblable quand elles sont présentes simultanément.
- la raie 3 est faiblement saturée à -190°C pour les échantillons réduits à 300 et 850°C .

2°) Discussion

Raie 1 :

Elle est symétrique et caractérisée par une valeur du facteur g proche de celle de l'électron libre (2,0023). Sa largeur est de l'ordre de 3 gauss et sa hauteur passe par un maximum pour l'échantillon réduit à 500°C environ. La largeur étant pratiquement constante, les variations de la susceptibilité paramagnétique suivent celles de la hauteur qui respecte la loi de Curie. Enfin, cette raie se sature plus facilement à -190°C qu'à température ambiante.

La valeur du facteur g indique un couplage spin-orbite pratiquement nul. C'est le cas notamment des radicaux organiques qui sont caractérisés par le blocage de l'orbite par le champ de la liaison. Parmi eux les charbons constituent une catégorie importante. Une étude effectuée sur la variation de concentration des radicaux formés au cours d'un traitement montre que cette dernière passe par un maximum vers 500°C ⁽⁴⁵⁾. De plus les courbes de saturation obtenues à -190°C et à 25°C semblent renforcer l'hypothèse qu'elle est due à des radicaux organiques. Pour confirmer cette attribution, nous avons effectué un traitement thermique sous oxygène. Dans ce cas, quelle que soit la température de traitement, on n'observe aucune raie de RPE aussi bien à température ambiante qu'à -190°C . Les espèces hydrocarbonées sont brûlées en CO_2 et H_2O . La raie 1 peut subsister, malgré de nombreuses précautions, si on ne brûle pas préalablement les hydrocarbures retenus par le solide et si on ne traite pas le produit dans un système où il n'y ait pas de graisse entre l'échantillon et le piège à azote liquide. Sa présence cependant n'est pas gênante pour notre étude.

Raie 2 :

Cette raie, dont on n'observe que la partie correspondant à $g_{\perp} < 2$ est vraisemblablement anisotrope. En effet, si l'on soustrait du spectre observé la raie 3, dont la forme peut être connue grossièrement par enregistrement à une température où elle est seule présente, on obtient par simple construction géométrique une raie 2 anisotrope. Ceci est confirmé par le spectre enregistré à 83°K. Celui-ci présente une irrégularité A qui correspond vraisemblablement à l'aile due à $H_{//}$. La figure III-8 représente l'allure probable des signaux sous-jacents et en particulier celle de la raie 2. Celle-ci n'est présente qu'aux températures inférieures à 600°C environ. Son comportement vis-à-vis de la température de la cavité et de la puissance hyperfréquence est semblable à celui de la raie 3.

La position de cette raie dont une seule valeur (inférieure à 2,0023) du facteur g est accessible indique un couplage spin-orbite relativement intense dû au blocage seulement partiel de l'orbite par le champ cristallin créé par les ions environnants. Cette raie n'étant observable qu'à basse température (inférieure à -90°C) l'interaction spin-réseau est prépondérante et le temps de relaxation T_1 très court ⁽⁴⁶⁾.

Ces faits expérimentaux tendent à montrer que cette raie est vraisemblablement due à un électron de la couche 3d du titane. Nous l'avons attribuée aux ions Ti^{3+} .

Raie 3 :

Les valeurs des composantes du facteur g sont inférieures à 2. La largeur de la raie augmente avec la température de traitement. Cette raie disparaît, quand on passe de -190°C à la température ambiante, d'autant plus rapidement que la température de traitement thermique est plus élevée.

Elle est toujours observable à -190°C quelle que soit la température de réduction de l'échantillon.

Nous avons souligné la similitude de comportement des raies 2 et 3 en fonction de la température et de la puissance h.f. De plus l'anisotropie et la position de ces raies sont comparables. C'est pourquoi nous avons attribué également cette raie aux ions Ti^{3+} ⁽⁴⁷⁾.

Ces ions se forment vraisemblablement selon la réaction :



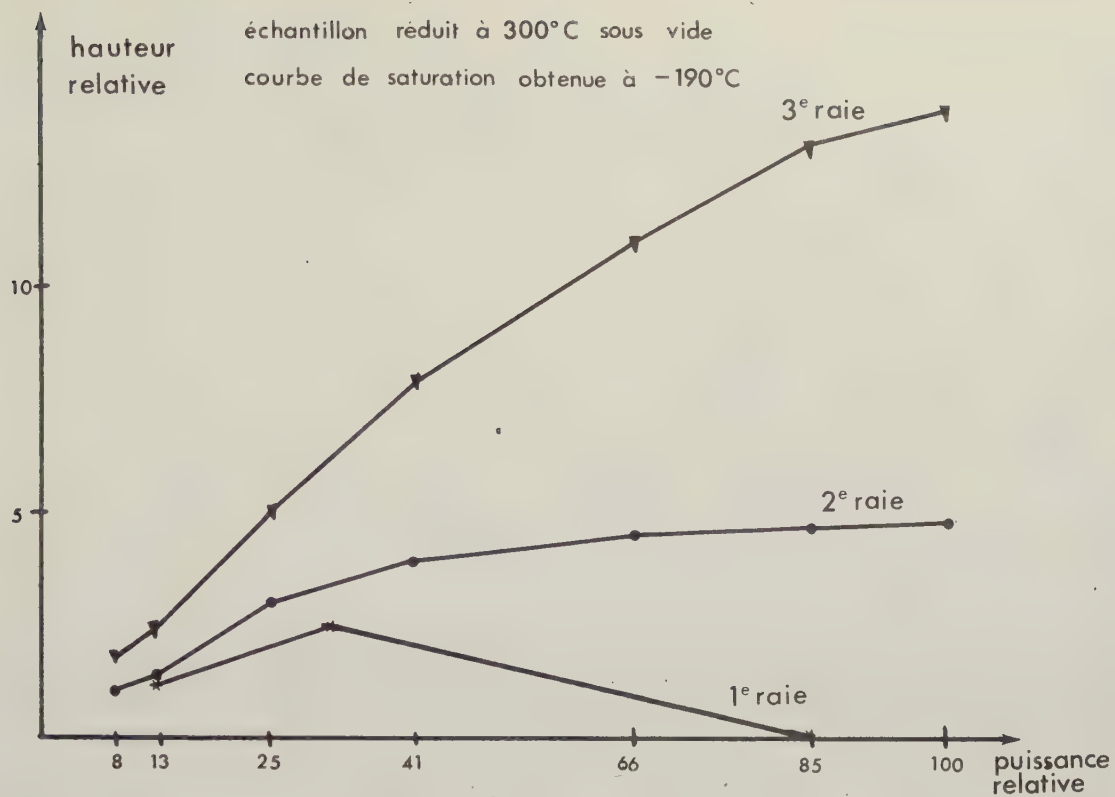


figure III-3

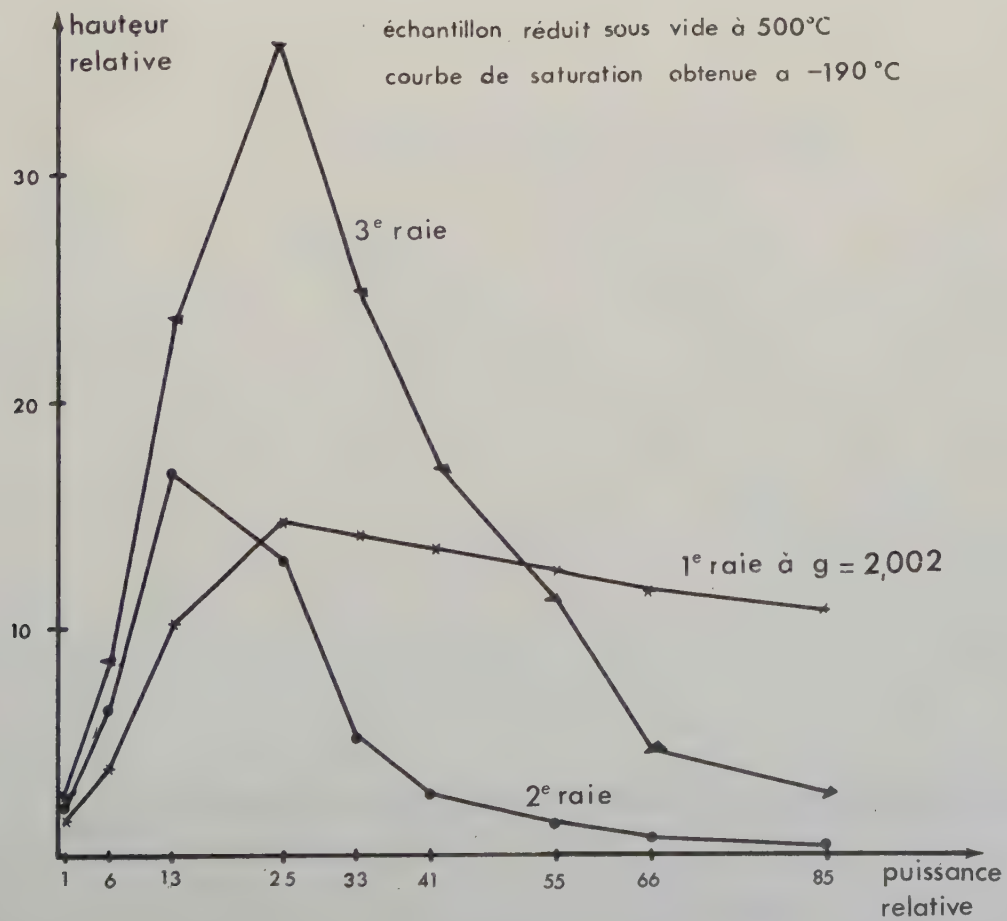


figure III-4

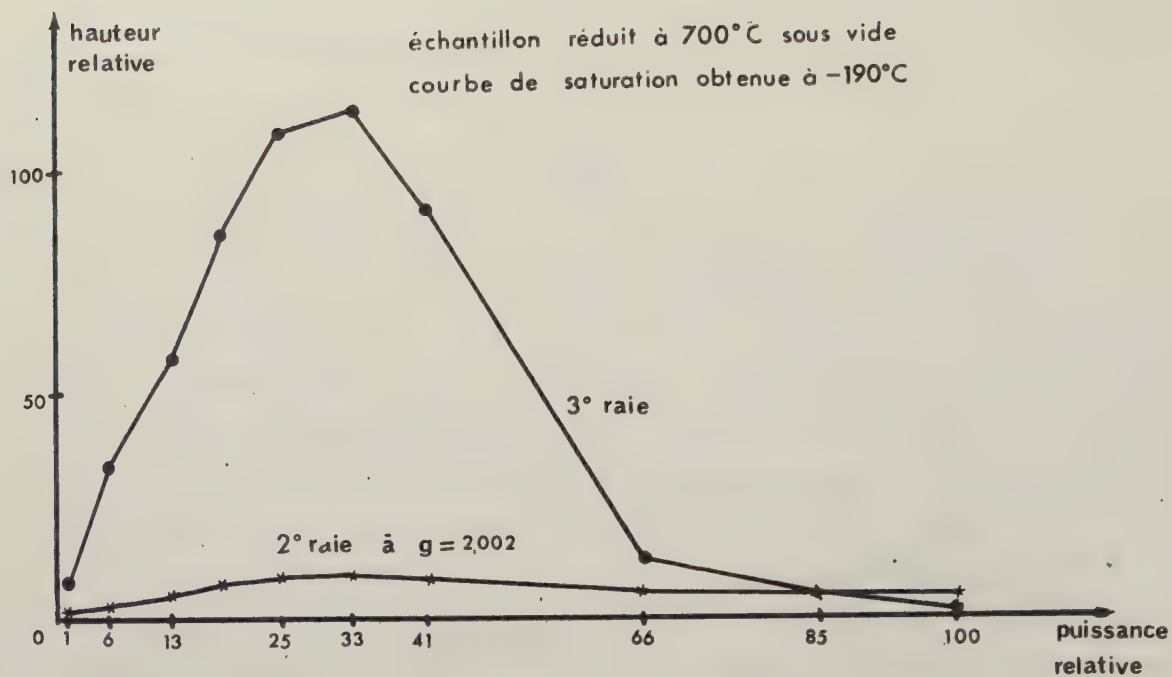


figure III-5

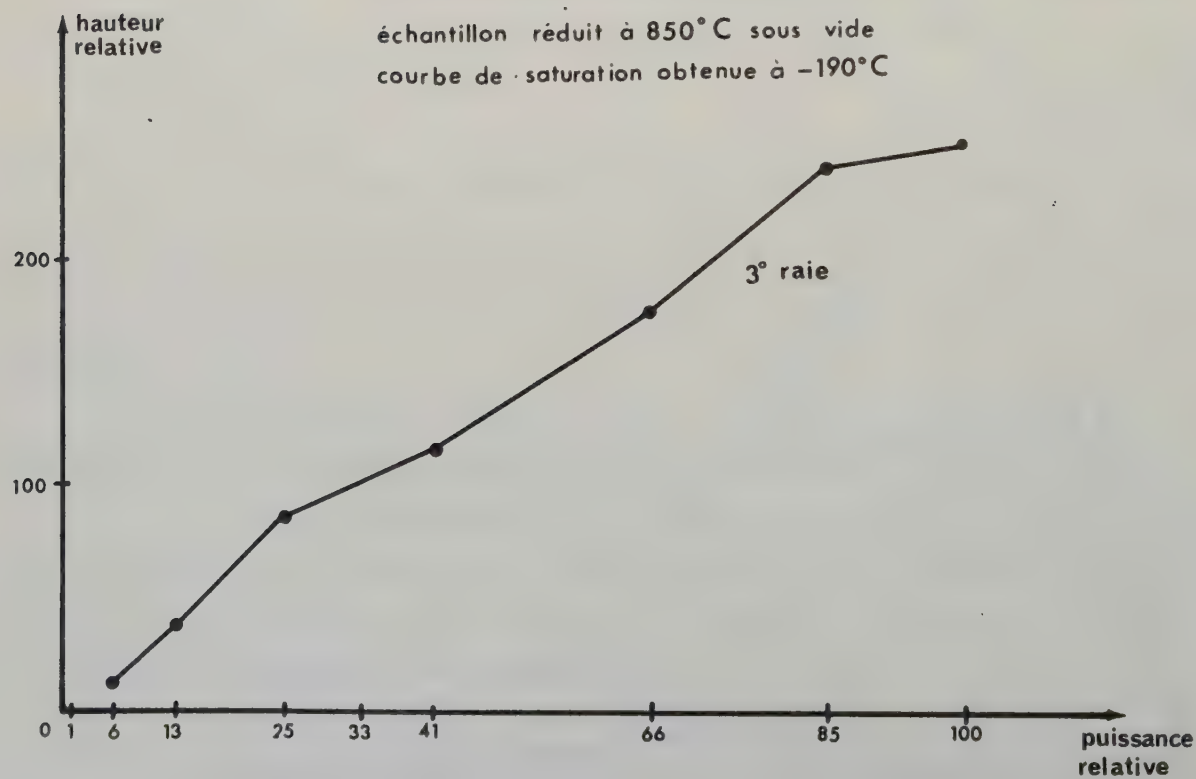


figure III-6

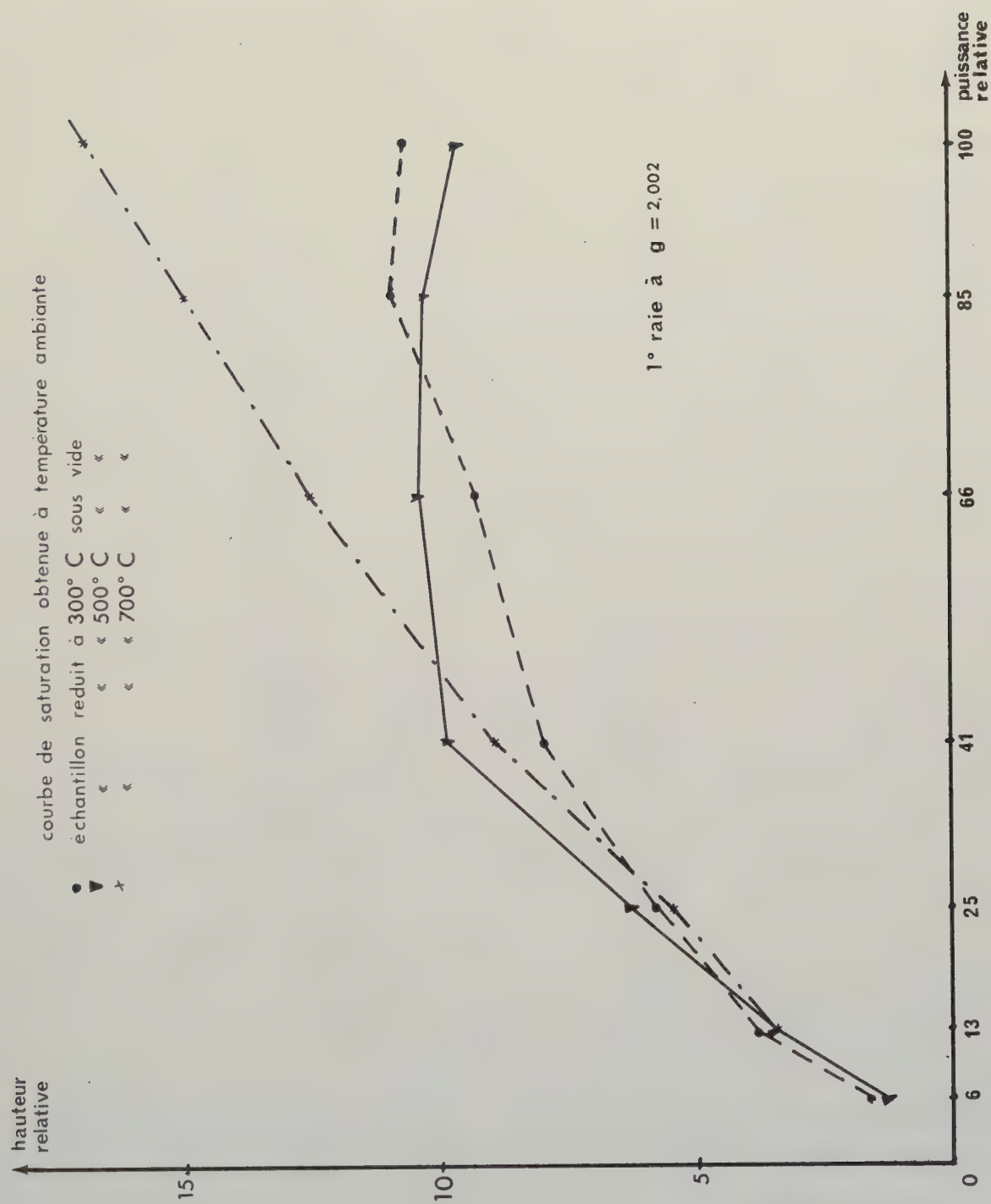


figure III.7

Spectre, enregistré à 83°K, d'un échantillon (solide A) réduit sous vide à 300°C (courbe en trait plein). Les courbes en pointillés représentent l'allure probable des raies 1, 2 et 3.

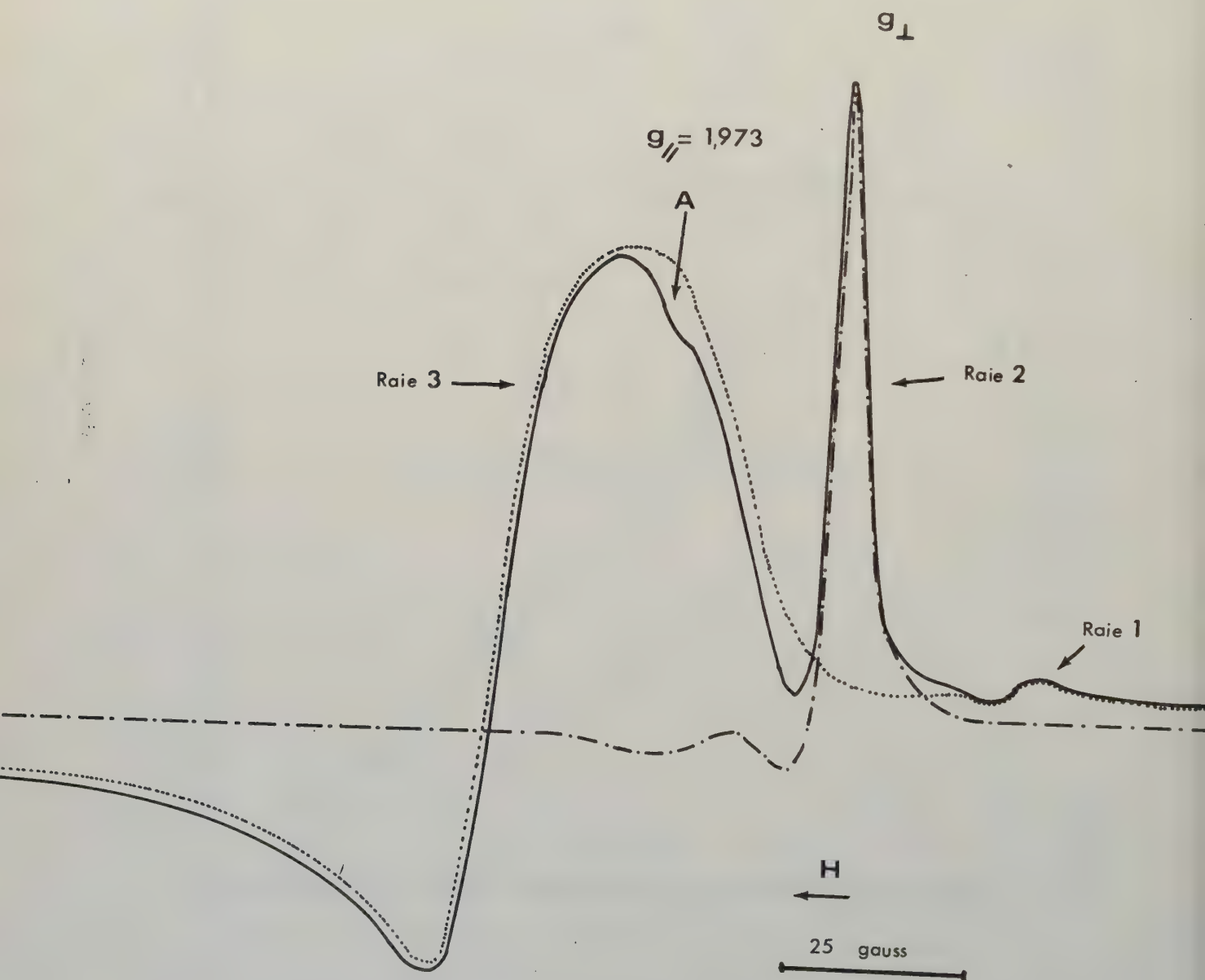
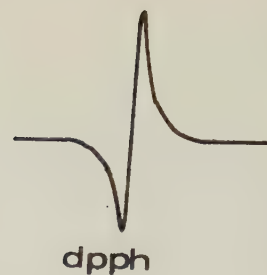


figure III-8

II. TRAITEMENT THERMIQUE SOUS OXYGENE PUIS SOUS VIDE.

Pour connaître l'influence des hydrocarbures sur la réduction, nous les avons brûlés en chauffant le solide d'abord sous oxygène, puis sous vide pour le réduire.

Le solide est traité sous oxygène pendant deux heures à 500°C, température à laquelle l'intensité de la raie 1 est maximale, puis sous vide à la même température pendant 20 heures. La figure III-9 représente le spectre obtenu à -190°C où l'on peut remarquer l'absence des raies 2 et 3. Il semble donc que la réduction de l'oxyde de titane soit intimement liée à la présence d'hydrocarbures adsorbés à la surface du solide.

Nous avons étudié les variations du spectre en fonction de la puissance hyperfréquence. Il apparaît, sur la figure III-9, que le spectre, complexe, se compose de deux triplets 1 et 2, chacun étant formé d'une raie centrale fine et, de part et d'autre, de deux satellites à une distance égale à 50 gauss environ de la raie centrale.

La valeur du facteur g pour la raie centrale du triplet 1 est égale à 2,002 et celle du triplet 2 à 1,983. L'intensité des deux triplets augmente avec la puissance hyperfréquence, mais le triplet 1 se sature plus facilement que le triplet 2, si bien qu'à $P_{rel} = 100$, le triplet 2 domine le spectre. Turkevich et coll. ⁽²⁷⁾ ont observé dans des conditions semblables un spectre similaire et attribuent ces deux triplets à des espèces O_2^+ formées respectivement dans l'anatase et le rutil. Nous verrons plus loin que ces hypothèses ne nous semblent pas valables.

III. TRAITEMENT SOUS HYDROGENE.

La réduction, ainsi que la transformation anatase rutil, étant accélérées dans une atmosphère d'hydrogène, nous avons étudié l'influence d'un tel gaz sur la nature des espèces produites par traitement thermique.

Les figures III-10 et III-11 donnent l'allure des spectres enregistrés à -190°C dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau ci-après.

La température, au-dessus de laquelle la raie 2 n'est plus observée à -190°C, est de 450°C pour un traitement sous hydrogène et de 600°C pour un traitement sous vide.

On peut donc supposer que la raie 2 correspond à un ion Ti^{3+} formé dans le réseau de l'anatase et la raie 3 au même ion créé dans le réseau du rutile. Le comportement de la raie 2 correspond bien alors à une accélération de la transformation anatase-rutile. La disparition de la raie 2, que nous relierons à l'anatase, ne signifie pas, cependant, que la transformation cristalline est complète, puisque la réduction ne concerne que les couches externes du solide. La transformation peut ne pas être complète dans les couches plus profondes.

Températures de traitement thermique (°C)	Couleur du produit	Nombre de raies	Valeurs expérimentales du facteur g des raies n°				Largeur en gauss des raies n°	
			1	2	3 g _⊥ g _{//}		1	3
200	blanc	-	-	-	-	-	-	-
300	bleu clair	3	2,002	1,990	1,974	1,955	3	32
400	bleu gris	3	2,002	1,990	1,974	1,940	3	55
500	bleu noir	2	2,002	-	1,973	1,936	3	62
700	noir bleuté	2	2,002	-	1,975	1,914	3	101
850	noir bleuté	2	2,002	-	1,975	1,924	3	84

IV. TRAITEMENT SOUS OXYGENE PUIS SOUS HYDROGENE

Pour étayer cette nouvelle hypothèse, nous avons envisagé un nouveau traitement. Celui-ci consiste à transformer complètement l'anatase en rutile puis à réduire le solide pour former un seul type d'ion Ti^{3+} , celui de la phase rutile.

Le solide est préalablement calciné à haute température (850°C) sous oxygène pour éviter toute réduction possible, est redroïdi, puis porté à 300°C sous hydrogène. Le choix de l'hydrogène, qui conduit à un

Variations du spectre, enregistré à 83°K, en fonction de la puissance h.f., d'un échantillon (solide A) chauffé à 500°C sous oxygène puis sous vide.

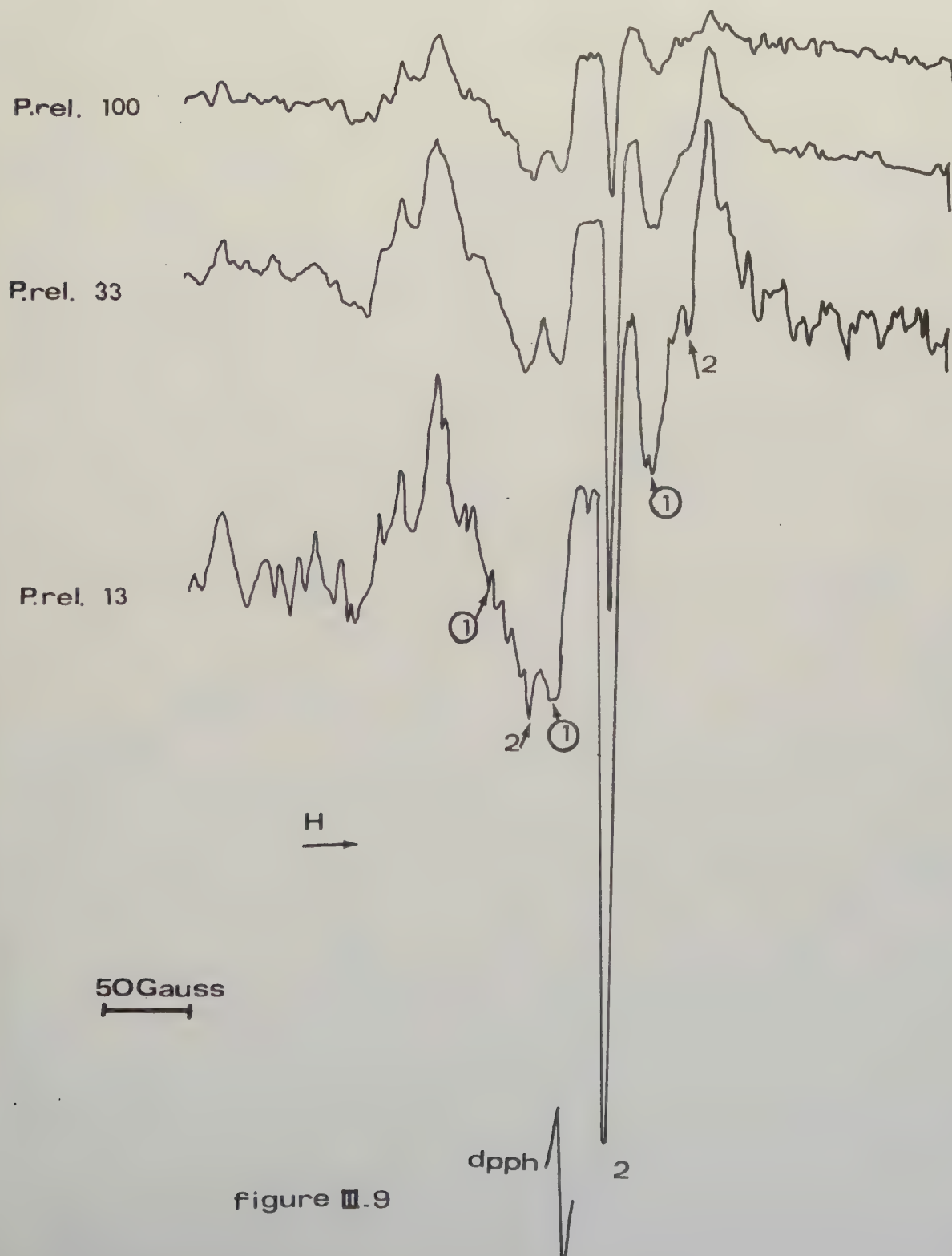


figure III.9

Spectres, enregistrés à 83°K, d'échantillons
(solide A) réduits sous hydrogène à différentes
températures.

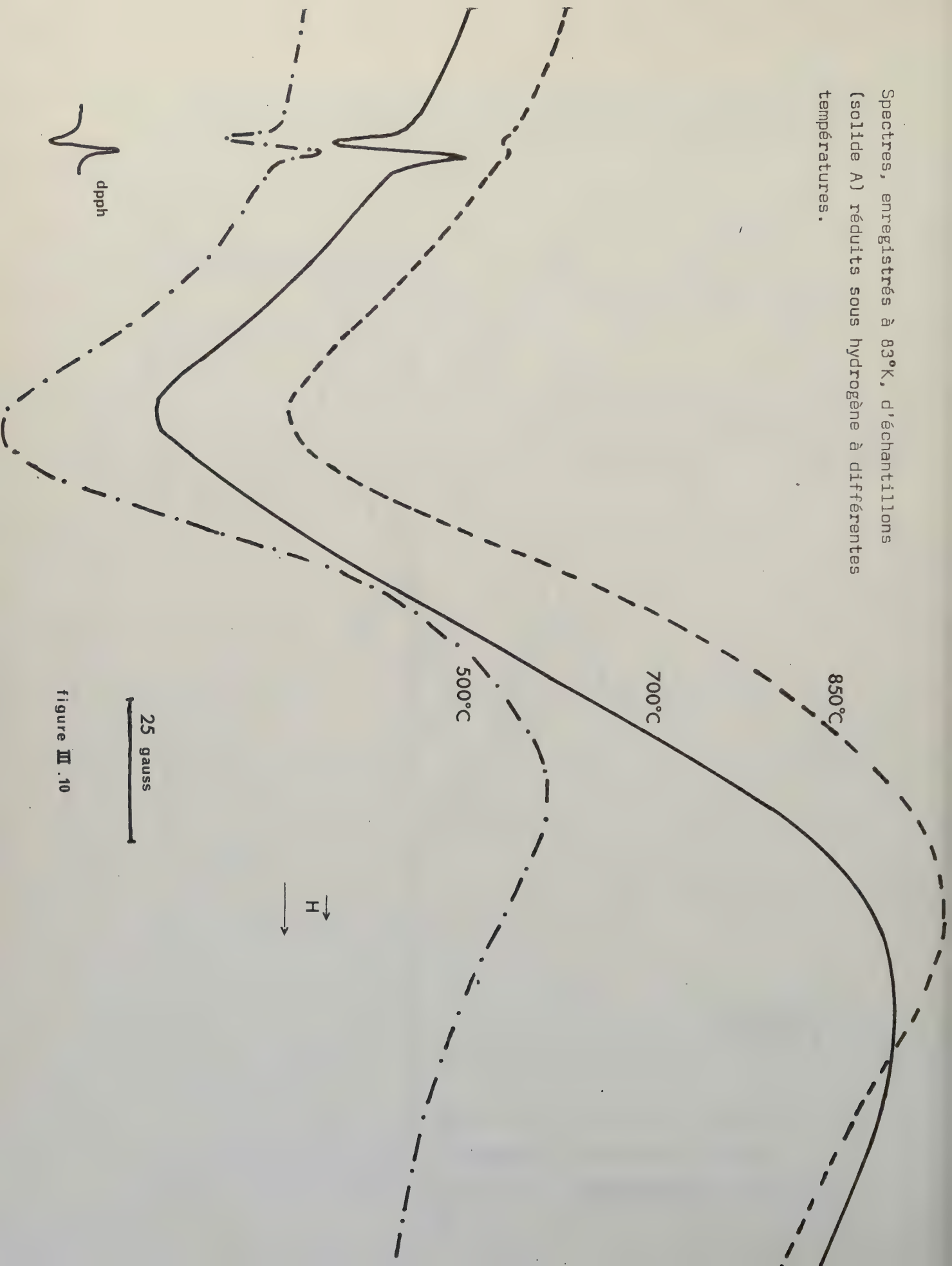


figure III . 10

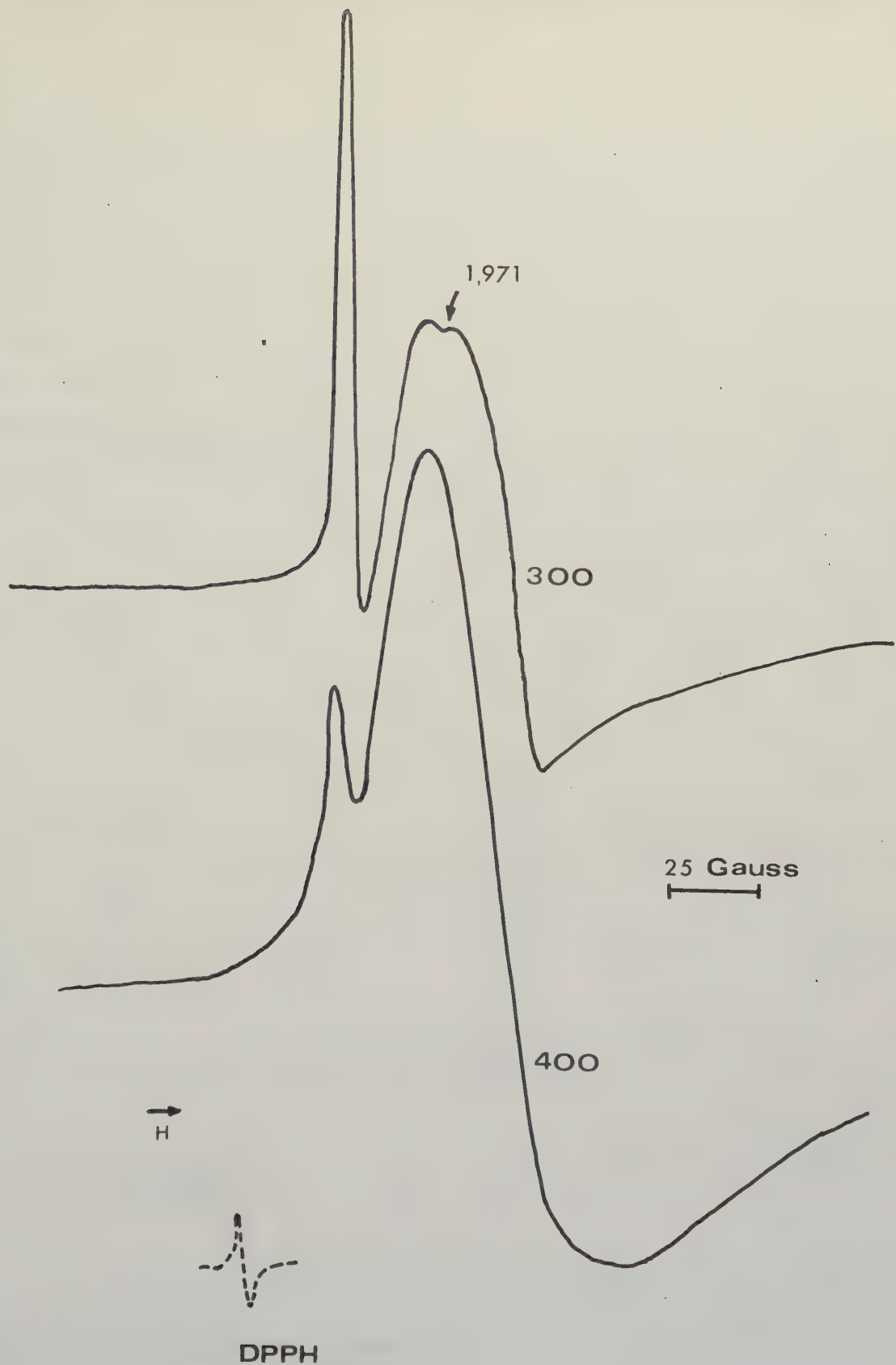
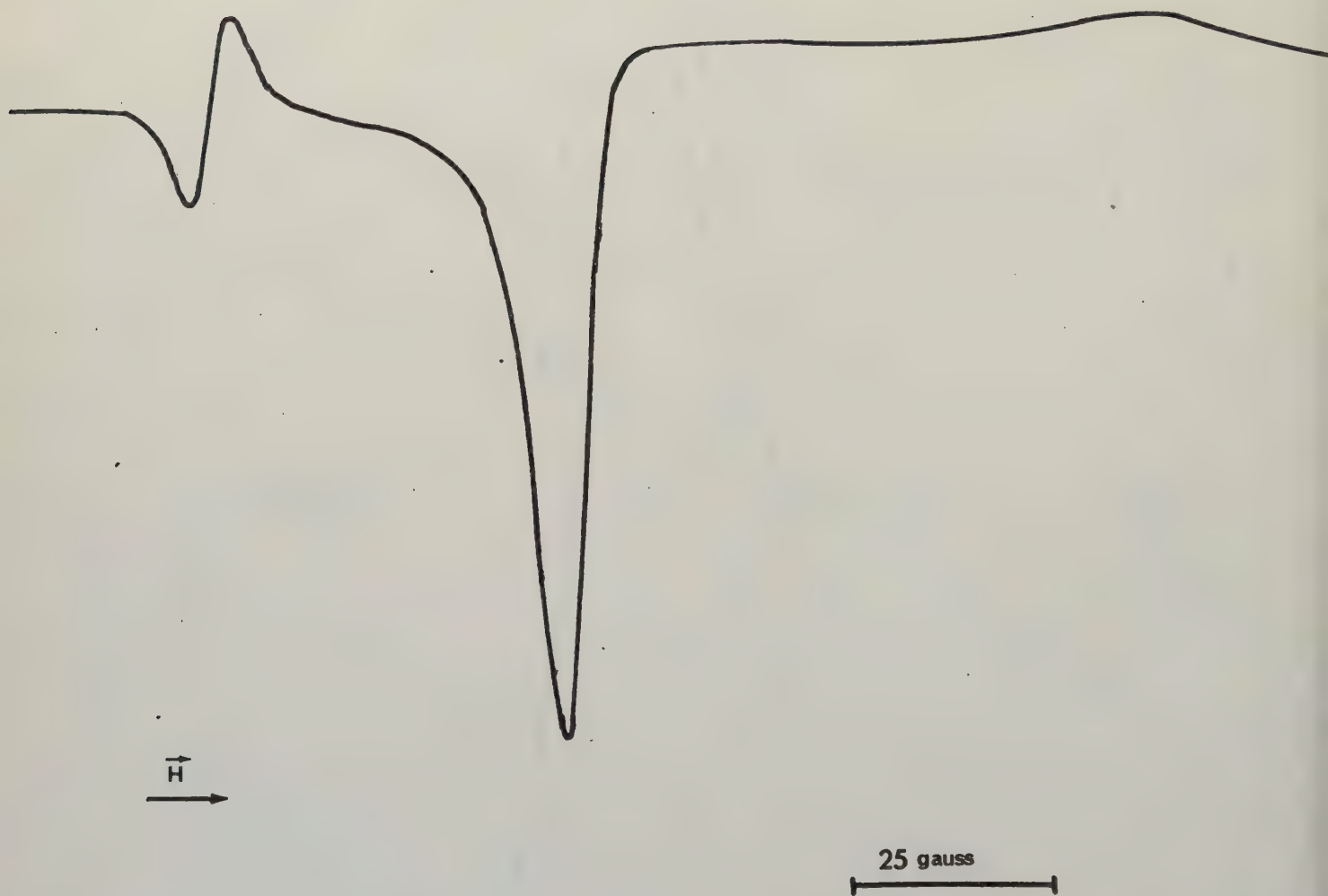


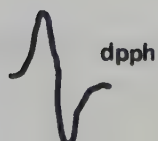
figure III - 11

Spectres, enregistrés à 83°K, d'échantillons (solide A) réduits sous hydrogène à différentes températures.



Spectre, enregistré à 83°K, d'un échantillon (solide A) chauffé sous oxygène à 850°C, puis sous hydrogène à 300°C.

figure III.12



degré de réduction plus élevé, est motivé par la faible surface du produit engendrée par le traitement préalable du bioxyde de titane sous oxygène à haute température. Le spectre enregistré à -190°C (figure III-12) ne présente plus la raie 2. La raie 3 est donc attribuée à l'ion Ti^{3+} créé dans l'environnement du rutile. Cette raie est semblable en tout point à celle de l'échantillon traité à 850°C sous vide (figure III-2). Cela montre que les facteurs prépondérants sur la forme et la position des raies sont la structure et l'état de division du solide, paramètres principalement liés à la température de traitement thermique. La réduction créant des espèces paramagnétiques décelables en RPE permet de visualiser l'environnement engendré par le traitement thermique.

En résumé, lors d'un traitement sous vide du solide préparé par voie aqueuse et précipitation à la soude (solide A) à basse température ($<600^{\circ}\text{C}$) il se forme trois types d'espèces paramagnétiques :

- des espèces hydrocarbonées (raie 1)
- des ions Ti^{3+} dans le réseau de l'anatase (raie 2)
- des ions Ti^{3+} dans le réseau du rutile (raie 3).

Dans le but de généraliser la validité de cette attribution, nous avons réduit des échantillons provenant de différentes sources et préparés suivant les méthodes décrites au chapitre II. Nous avons, en outre, comparé leurs spectres R.P.E. à ceux décrits dans la bibliographie pour des solides similaires.

V. TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE DE DIFFERENTS BIOXYDES DE TITANE.

Les températures de réduction sont en général inférieures à 500°C et correspondent à la présence simultanée des raies 1, 2 et 3 dans le cas du solide A.

1°) TiO_2 préparé par voie aqueuse et précipité par l'ammoniaque

Les spectres des échantillons réduits à 350 et 500°C sont enregistrés à -190°C et présentent deux raies (figure III-13). La première ($g = 2,002$) est attribuée aux espèces hydrocarbonées et la seconde ($g_{\perp} = 1,97$, $g_{\parallel} = 1,90$) aux ions Ti^{3+} créés dans le réseau de l'anatase. Ce produit est en effet constitué par de l'anatase.

Maschenko et coll. ⁽⁴⁸⁾ observent des spectres semblables et attribuent la seconde raie aux ions Ti^{3+} créés dans le réseau de l'anatase ($g_{\perp} = 1,97$, $g_{//} = 1,90$).

2°) TiO_2 préparés industriellement.

a) Bioxyde de titane "Degussa".

Ce produit contient 85 % d'anatase et 15 % de rutil. Après réduction à 300°C, le spectre obtenu à -190°C est presque identique à celui correspondant à la même température de traitement du solide A (figure III-14). Les valeurs du facteur g sont les suivantes :

raie 1	$g = 2,002$
raie 2	$g_{\perp} = 1,992$
raie 3	$g_{\perp} = 1,967$
	$g_{//} = 1,950$

L'attribution de ces raies est identique à celle donnée dans le cas du solide A.

A 500°C au terme d'une réduction sous hydrogène, Lu Tun Sin et Rapoport ⁽³²⁾, opérant sur le même solide, obtiennent seulement la raie 3, ($g_{\perp} = 1,958$, $g_{//} = 1,942$) qui correspond aux ions Ti^{3+} dans le réseau du rutil. L'absence de la raie 2 pour une telle température est en accord avec nos résultats. En effet, dans le cas du solide A cette raie n'est plus observée au-dessus de 450°C environ.

b) Bioxyde de titane Titania

Le spectre, enregistré à la température de l'azote liquide, d'un échantillon de rutil "Titania" réduit à 500°C présente deux raies à $g = 2,002$ et $g_{\perp} = 1,967$ et $g_{//} = 1,949$ (figure III-15). Cette dernière est identique à la raie 3 du solide Degussa traité sous vide à 300°C et est attribuée aux ions Ti^{3+} formés dans l'environnement du rutil.

Turkevich et coll. obtiennent, dans le cas d'un solide préparé de façon similaire ⁽¹⁷⁾, un signal à $g_{\perp} = 1,959$ et $g_{//} = 1,946$ qu'ils attribuent aux mêmes espèces.

Spectres, enregistrés à 83°K, d'échantillons
(solide B) chauffés sous vide à différentes
températures.

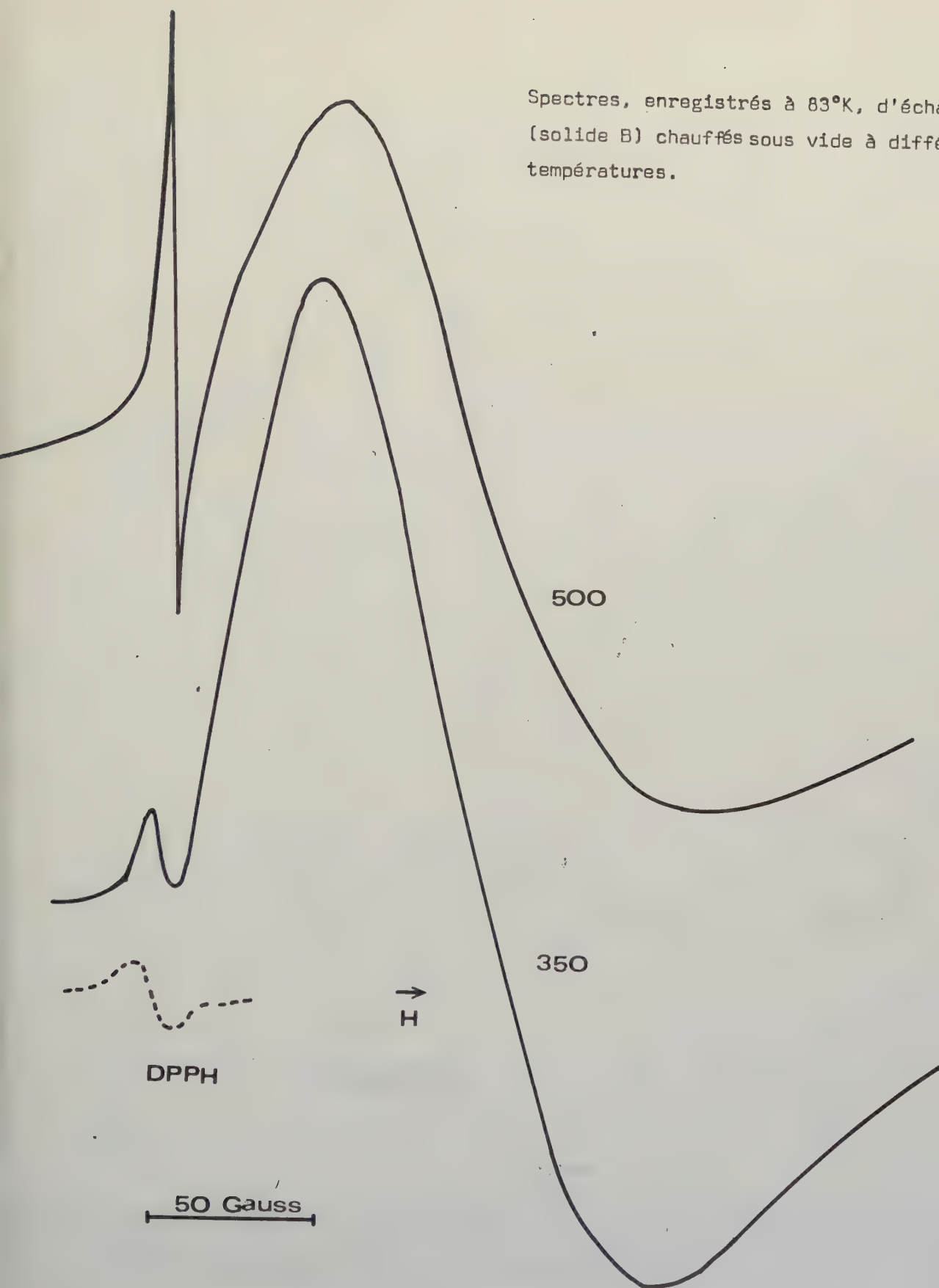


figure III-13

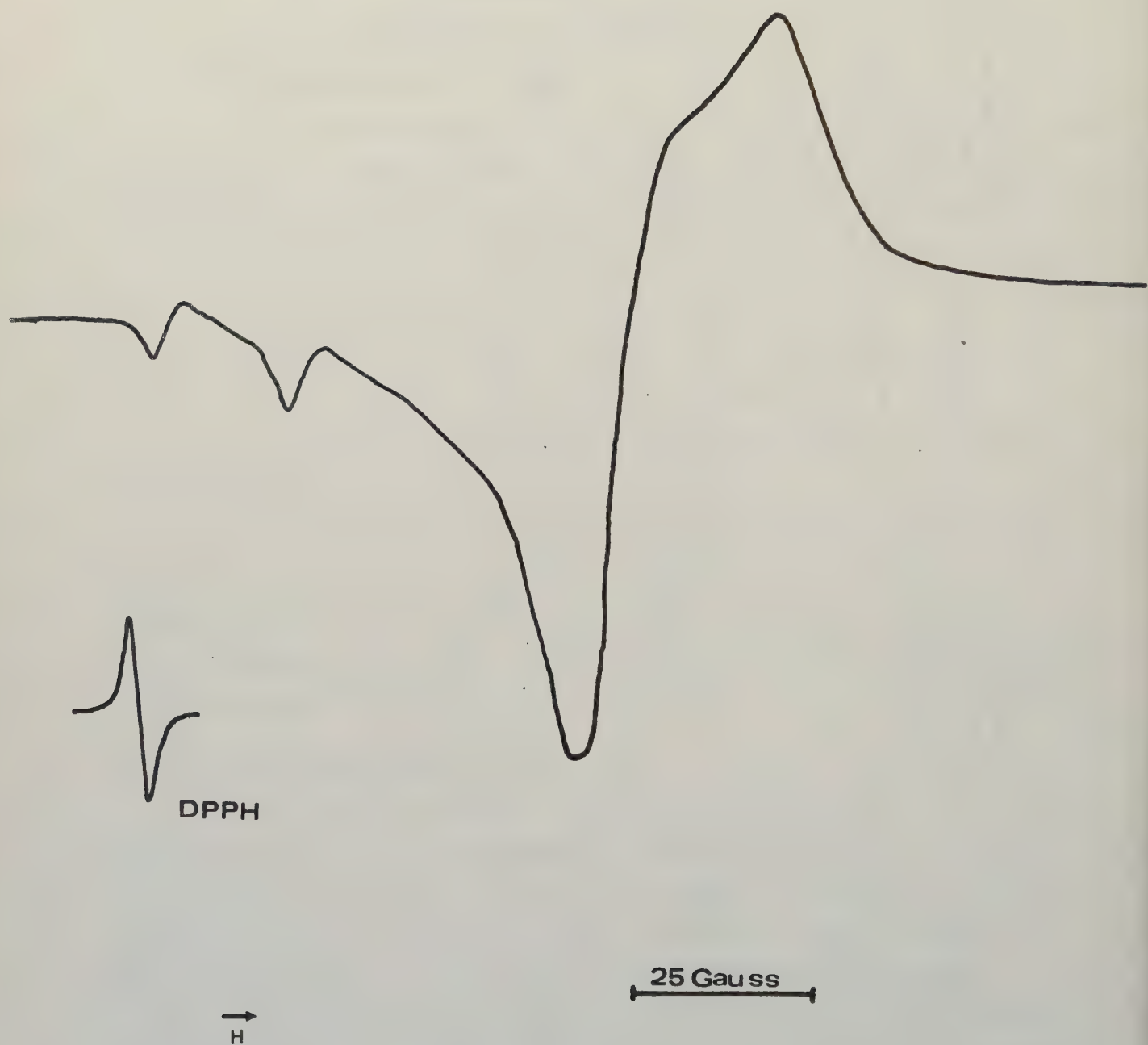


figure III -14

Spéctre, enregistré à 63°K, d'un échantillon (solide C) chauffé sous vide à 300°C

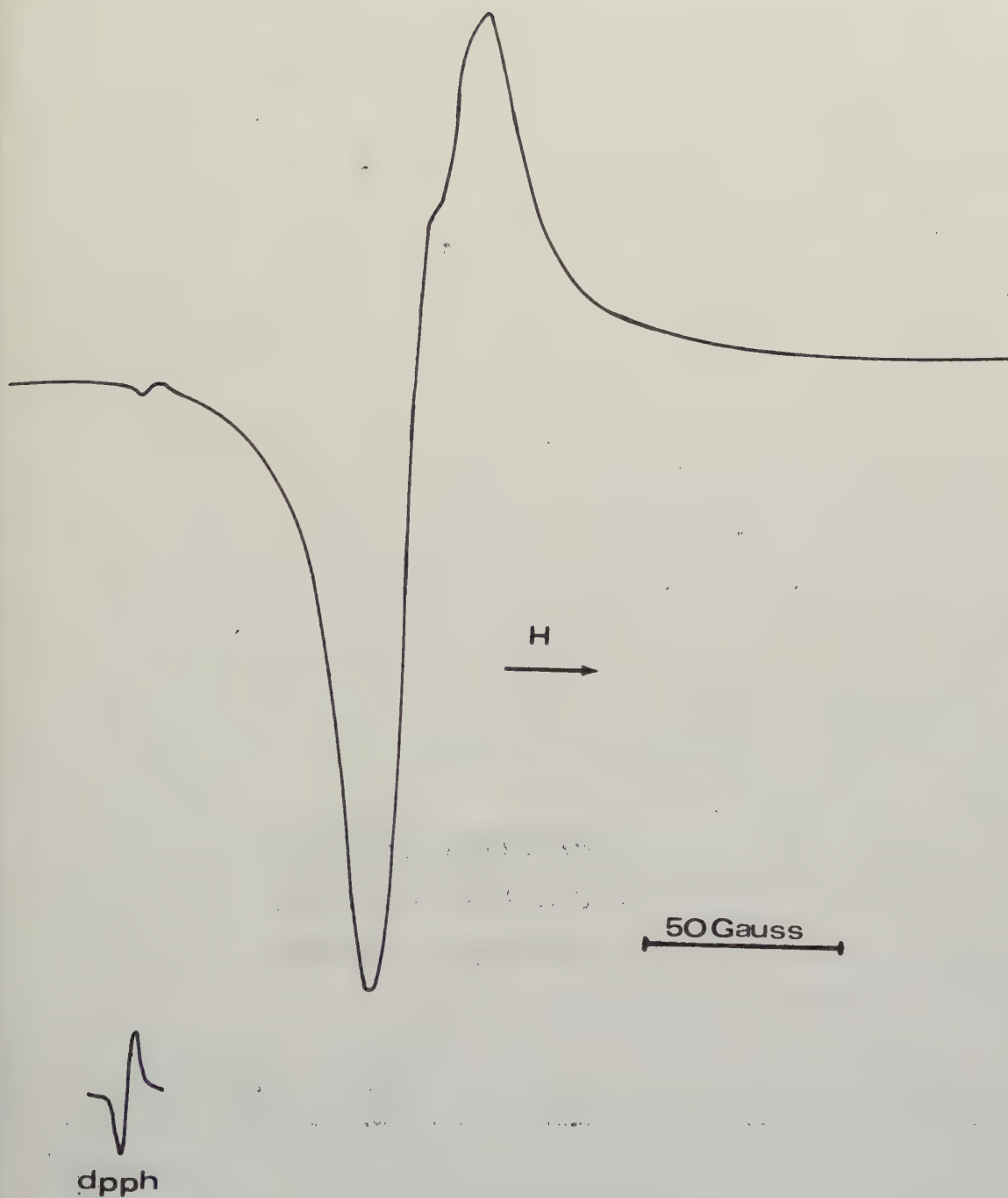


Figure III.15

Spectre, enregistré à 83°K , d'un échantillon (solide D) chauffé sous vide à 500°C .

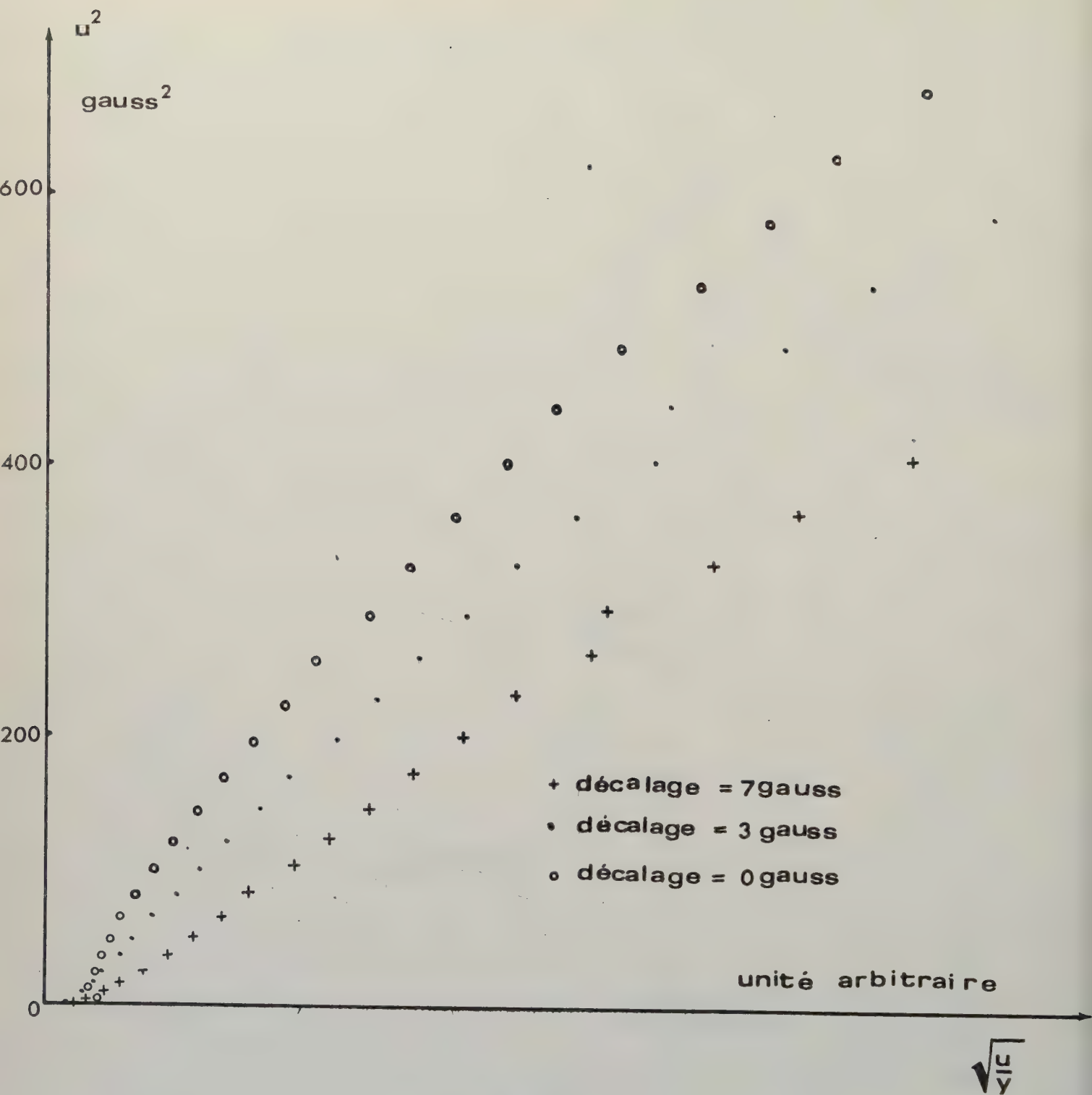


Figure III.16

Transformées (L) du spectre enregistré à 83°K, de l'échantillon (solide A) réduit à 850°C sous vide, en effectuant différents décalages par rapport au point D, défini sur la Figure I-5b.

B. CALCULS THEORIQUES

Comme nous l'avions vu au premier chapitre, l'interprétation des spectres de poudre exige la connaissance aussi précise que possible de paramètres tels que le facteur g , la forme et la largeur des raies individuelles qui donnent de précieux renseignements respectivement sur la symétrie de l'environnement, le type d'interaction prépondérant (échange, dipolaire, spin-réseau) et sur la valeur du temps de relaxation.

La mesure du facteur g aux points de pente nulle (figure I-5b) A et B n'est valable que si le facteur d'anisotropie δ est élevé. C'est pourquoi il est toujours intéressant d'accroître δ :

- soit en augmentant la fréquence du champ hyperfréquence : ΔH_{an} est proportionnel à la fréquence alors que ΔH_i n'en dépend pas.
- soit en abaissant la température de mesure, ce qui ne fait pas varier ΔH_{an} mais diminue la valeur de ΔH_i , lorsque l'interaction spin-réseau est la principale source d'élargissement.

La détermination de la forme et de la largeur des raies individuelles suivant la méthode de Lebedev étant parfois impossible, nous avons été amenés à proposer une méthode pour résoudre ce problème ⁽¹⁶⁾. Elle est fondée sur l'établissement des transformées linéaires de courbes de Lorentz ou de Gauss ⁽⁴⁹⁾.

I. DETERMINATION DE LA FORME ET DE LA LARGEUR DE LA RAIE INDIVIDUELLE.

Si T_2 est le temps de relaxation spin-spin et ω et ω_0 les pulsations correspondant respectivement à un point quelconque de la courbe et à la valeur de la résonance, on peut écrire :

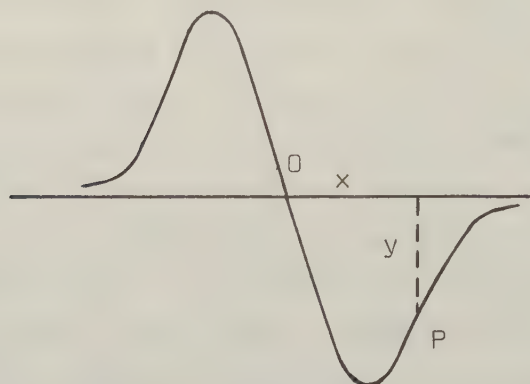
raie lorentzienne raie gaussienne

$$F(H-H_0) = g(\omega-\omega_0) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} \left| = \frac{T_2}{\pi} \exp \left\{ -(\omega-\omega_0)^2 \frac{T_2^2}{2} \right\} \right.$$

Les spectres donnent directement des enregistrements proportionnels à la dérivée $\frac{d\chi'' H_1}{d(\omega-\omega_0)}$ (χ'' étant la susceptibilité imaginaire et H_1 l'amplitude du champ hyperfréquence). Posons $\omega-\omega_0 = x$. Si y est l'ordonnée correspondante sur la courbe dérivée, on obtient respectivement à partir des équations précédentes :

$$(L) \quad x^2 = \left(-\frac{2}{\pi T_2}\right)^{1/2} \left(\frac{x}{y}\right)^{1/2} - \frac{1}{T_2^2} \text{ et}$$

$$(G) \quad x^2 = -\frac{\pi}{T_2^2} \text{Log} \frac{2T_2^3}{\pi^2} + \frac{2\pi}{T_2^2} \text{Log} \left(\frac{x}{y}\right)^{1/2}$$



En traçant les courbes représentatives de x^2 en fonction de $(x/y)^{1/2}$, on obtient, dans le premier cas, une droite d'ordonnée à l'origine égale à $-1/T_2^2$ soit $-3\Delta_p^2$ où $\Delta_p = 1/T_2 \sqrt{3}$ est la demi-largeur évaluée en pulsations aux points d'inflexion de la raie lorentzienne. Dans le second cas, on aboutit à une courbe logarithmique mais on obtient une droite si l'on trace les variations de x^2 en fonction de $\text{Log} (x/y)^{1/2}$. On montre que ces transformées ne sont plus linéaires quand on prend une origine des abscisses différente du point 0⁽¹⁶⁾, défini sur la figure ci-dessus.

On a vu que les spectres de poudres ne représentent la forme des raies individuelles qu'en leurs deux extrémités (figure I-5a). On étudie donc la partie EAC de la courbe expérimentale qui correspond sur la courbe intégrée à l'aile E'A'C' due essentiellement à la première raie individuelle peu altérée par les raies voisines d'intensité beaucoup plus faible. Les résultats ne concernent que la première raie, mais cette méthode peut s'appliquer même quand la largeur des raies individuelles varie avec le champ magnétique ce qui n'est pas le cas des méthodes proposées jusqu'ici (14, 15).

Dans la pratique, on trace la transformée (L) ou (G) en prenant l'origine des abscisses au point D (figure I-5b). Suivant le sens de la concavité de la courbe obtenue on en déduit si le centre de la première

raie individuelle se trouve sur la partie positive ou négative des abscisses (16). Il suffit alors de tracer la transformée (L) ou (G) en déplaçant successivement le centre de la raie individuelle sur la partie déterminée des abscisses. L'obtention d'une transformée (L) ou (G) linéaire indique la nature lorentzienne ou gaussienne de la raie individuelle. On peut, de plus, déterminer le centre de la première raie donc H_1 et sa largeur ce qui permet le calcul du temps de relaxation.

Cette méthode a été appliquée au spectre de l'échantillon du solide A réduit à 850°C sous vide. Ce spectre est constitué par la raie 3 uniquement.

1°) Détermination de la forme et du centre de la première raie individuelle ($H_0 = H_1$).

La figure III-16 représente les courbes obtenues lorsque l'on déplace l'origine des abscisses respectivement de 0 ; 3 et 7 gauss par rapport à D et qu'on applique la transformation (L). (u est la nouvelle abscisse lue). La figure III-17 donne un agrandissement des courbes pour un déplacement de 2, 3 et 4 gauss. On voit que, pour un décalage de l'origine de 3 gauss, la transformée se confond avec une droite avec une bonne approximation. La raie individuelle est donc de forme lorentzienne. Pour vérifier ce résultat nous avons effectué un agrandissement de la courbe obtenue en appliquant la transformation (G) avec le décalage de 3 gauss et constaté que la transformée obtenue a une allure logarithmique et non linéaire (figure III-18).

La détermination de la valeur du décalage se fait à 1 gauss près et correspond à une incertitude sur g_1 de 0,0007. La valeur choisie (3 gauss) conduit à $g_1 = 1,9750$, valeur peu différente de la valeur expérimentale.

2°) Détermination de la largeur de la raie individuelle et calcul du temps de relaxation de l'espèce Ti^{3+} .

L'ordonnée à l'origine de la droite tracée avec un décalage d'origine de 3 gauss est égale à 22 gauss². La relation $-3\Delta p^2 = -22$ donne $\Delta p \approx 2,7$ gauss, $2\Delta_p$ représentant la largeur de la raie lorentzienne mesurée entre les points d'inflexion. Si $T_1 \ll T_2$, la largeur de la raie est due

principalement à l'interaction spin-réseau et est inversement proportionnelle à T_1 ^(50a). C'est notamment le cas de l'ion Ti^{3+} . En effet, par abaissement de la température de l'échantillon, on constate que le facteur d'anisotropie mesuré suivant la méthode de Lebedev augmente. Comme ΔH_{an} ne varie pas avec la température de mesure, cela montre que ΔH_1 diminue et que la relaxation spin-réseau est prépondérante. Dans ce cas on peut écrire :

$$T_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{3} \Delta P_{\text{hertz}}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{3} \Delta P_{\text{gauss}} \times 2,8 \cdot 10^6}$$

$$T_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{3} \times 2,7 \times 2,8 \cdot 10^6}$$

$$T_1 \approx 10^{-8} \text{ seconde}$$

L'interaction spin-réseau conduit en général à une raie lorentzienne ^(50b).

II. ATTRIBUTION THEORIQUE DES SIGNAUX OBSERVES AU COURS DES DIFFERENTS TRAITEMENTS.

Raie 1 :

Nous avons vu que la réduction engendre des "centres hélium neutre" qui peuvent s'ioniser pour donner des centres F. De tels centres présentent en général des facteurs g inférieurs à $g_e = 2,0023$ et se saturent facilement, ce qui est le cas de la raie 1. Néanmoins, l'absence de cette raie après un chauffage sous oxygène, son exaltation après un chauffage sous hydrogène et la variation de son intensité en fonction de la température de traitement thermique sous vide nous l'ont fait attribuer à un électron d'un radical hydrocarboné. De plus la forme de la raie déterminée suivant la méthode de Demarquay ⁽⁴⁹⁾ est lorentzienne, ce qui est en accord avec des travaux effectués sur des charbons déposés sur silice-alumine ⁽⁵¹⁾. Enfin son comportement vis-à-vis de l'oxygène renforce cette hypothèse (voir chapitre IV). De nombreux auteurs observent cette raie à $g = 2,002$ sans l'identifier ^(52, 48, 32) ou l'identifient à un centre F ⁽⁵³⁾.

Raie 2 :

L'ion Ti^{4+} , dans la phase anatase, se trouve au centre d'un octaèdre très déformé que nous avons décrit au second chapitre. L'allure du signal obtenu

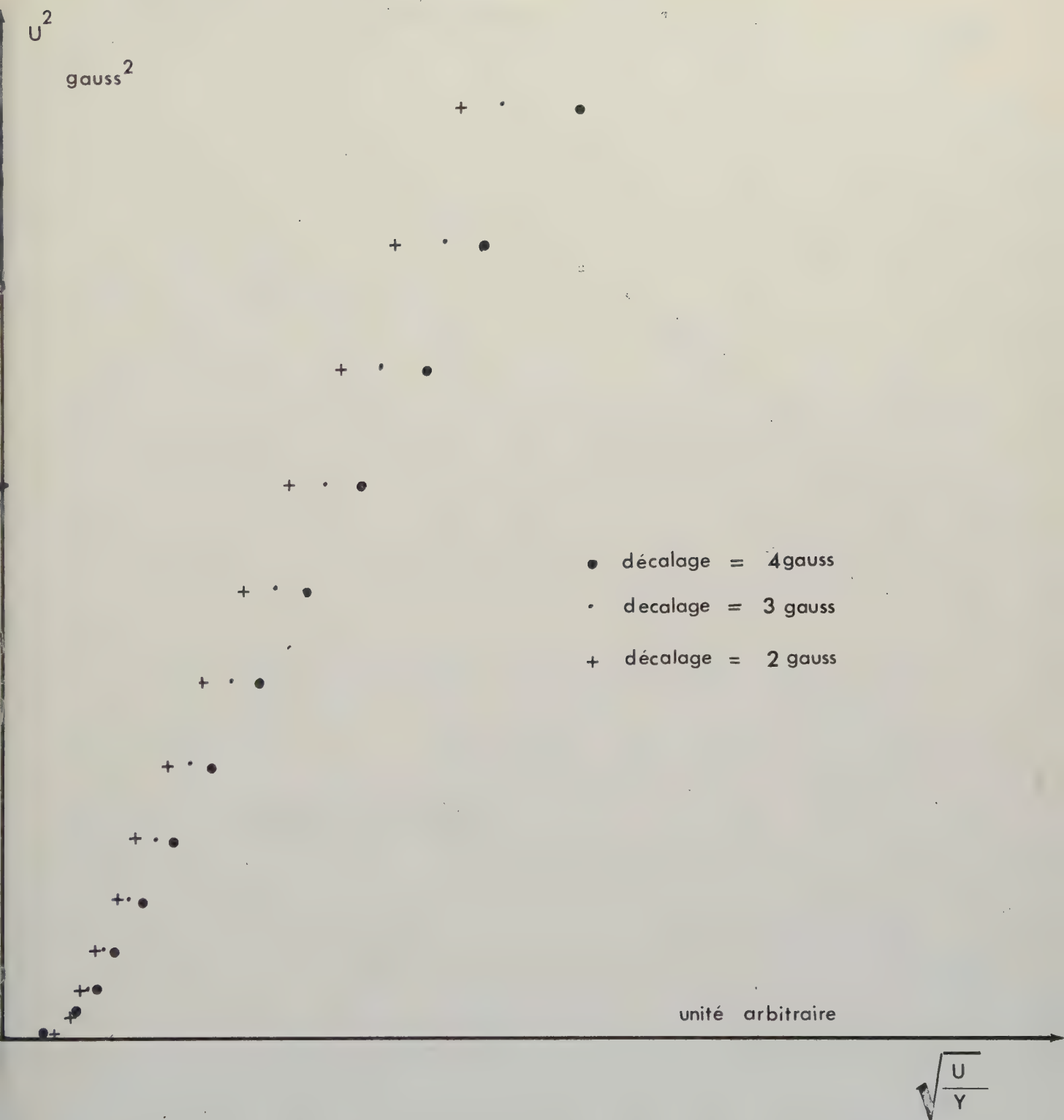


figure III-17

Agrandissement de la figure précédente. L'échelle des ordonnées est 4 fois supérieure à celle de la figure III-16.

Transformée (G) du spectre, enregistré à 83°K, de l'échantillon (solide A) réduit à 850°C sous vide, en effectuant un décalage de 3 gauss par rapport au point D, défini sur la figure I-5b.

$\log \frac{u}{y}$

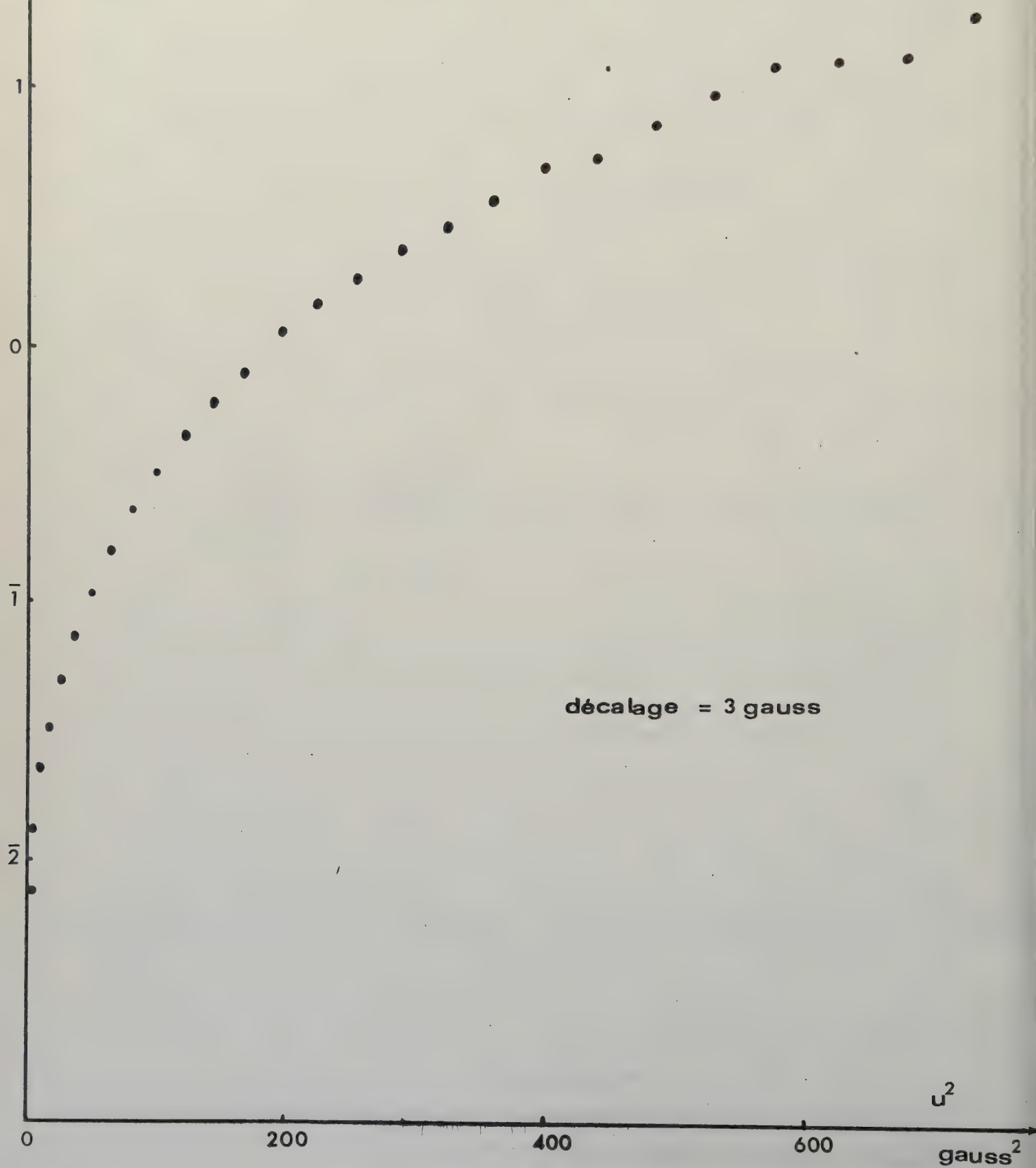
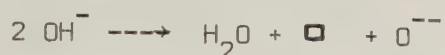


figure III.18

par construction géométrique et caractéristique de l'ion Ti^{3+} indique que ce dernier se trouve dans une symétrie axiale (2 valeurs de g).

La théorie du champ cristallin ne tenant compte que de l'influence des plus proches voisins, nous ne considérons que les ions oxygène formant l'octaèdre, de symétrie D_{2d} , au centre duquel se trouve l'ion Ti^{4+} . De plus, les températures de traitement thermique auxquelles commence la réduction conduisent à la formation d'eau suivant la réaction :



$\square$ lacune anionique.

Cette élimination d'eau se terminant aux alentours de $400^\circ C$, nous étudions les spectres des produits réduits à une température supérieure et les modèles théoriques correspondants sans tenir compte des OH^- .

La figure III-19a représente une maille de TiO_2 et fait apparaître 3 types de positions interstitielles. Le tableau ci-après donne les paramètres pour les octaèdres correspondant à chaque type (figure III-19b).

Octaèdre d'ions titane en position	A(Å)	B(Å)	C(Å)	$\alpha(^{\circ})$	Groupe de symétrie
réticulaire	3,68	3,68	3,93	90	D_{2d}
interstitielle 1	3,68	3,68	5,29	90	D_{2d}
interstitielle 2	3,60	3,68	2,446	77	C_{2h}
interstitielle 3	3,04	3,68	3,040	77	C_{2h}

α est le plus petit angle que fait l'axe qui joint les ions O^{2-} axiaux avec le plan σ_h défini sur la figure III-21.

La figure III-20 représente la projection des atomes d'oxygène dans le plan (020) et leur numérotation.

La formation d'ions réticulaires Ti^{3+} peut se faire par départ:

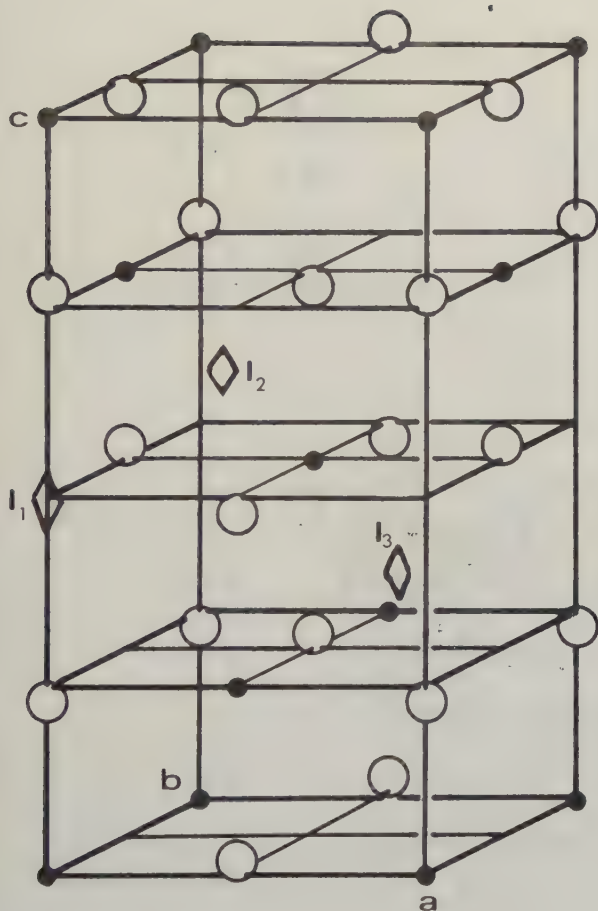
- soit d'un ou plusieurs atomes d'oxygène situés à $1,937 \text{ \AA}$ de l'ion Ti^{4+} central.

- soit d'un ou deux atomes d'oxygène axiaux placés à $1,964 \text{ \AA}$ de l'ion titane central.

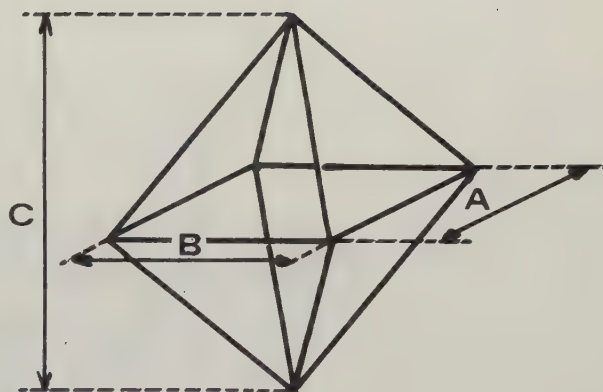
Les ions Ti^{3+} ainsi créés peuvent ensuite migrer dans un site interstitiel. Le tableau ci-après donne la symétrie de l'édifice entourant l'ion Ti^{3+} résultant de l'élimination d'atomes d'oxygène.

Elimination des atomes N°	Cas N°	Eléments de symétrie (figure III-21)						Groupe résultant de symétrie
Octaèdre réticulaire		σ_v (1,2,3,4)	σ_v (1,2,5,6)	C_2 (1,2,Ti ⁴⁺)	C_2 (Ti ⁴⁺)	C_2 (Ti ⁴⁺)	S_4	D_{2d}
1 ou 2	I	+	+	+	-	-	-	C_{2v}
1 + 2	II	+	+	+	+	+	+	D_{2d}
3 ou 4	III	+	-	-	-	-	-	C_{1h}
5 ou 6	IV	-	+	-	-	-	-	C_{1h}
5 + 6 ou 3 + 4	V	E +	+	+	-	-	-	C_2
3 + 5 ou 4 + 6	VI	-	-	-	-	-	-	C_1
1 + 4 ou 1 + 3	VII	+	-	-	-	-	-	C_{1h}
1 + 5 ou 1 + 6	VIII	-	+	-	-	-	-	C_{1h}
Octaèdre interstitiel position 1	IX	+	+	+	+	+	+	D_{2d}

Le signe + représente la présence de l'élément de symétrie correspondant et le signe - l'absence. Les symboles des groupes de symétrie sont ceux de la référence ⁽⁵⁴⁾. La figure III-21 donne les éléments de symétrie du groupe D_{2d} . La symétrie résultante suppose que les ions restants n'ont pas bougé après l'élimination d'un ou plusieurs ions O^{2-} . En réalité, le



a)

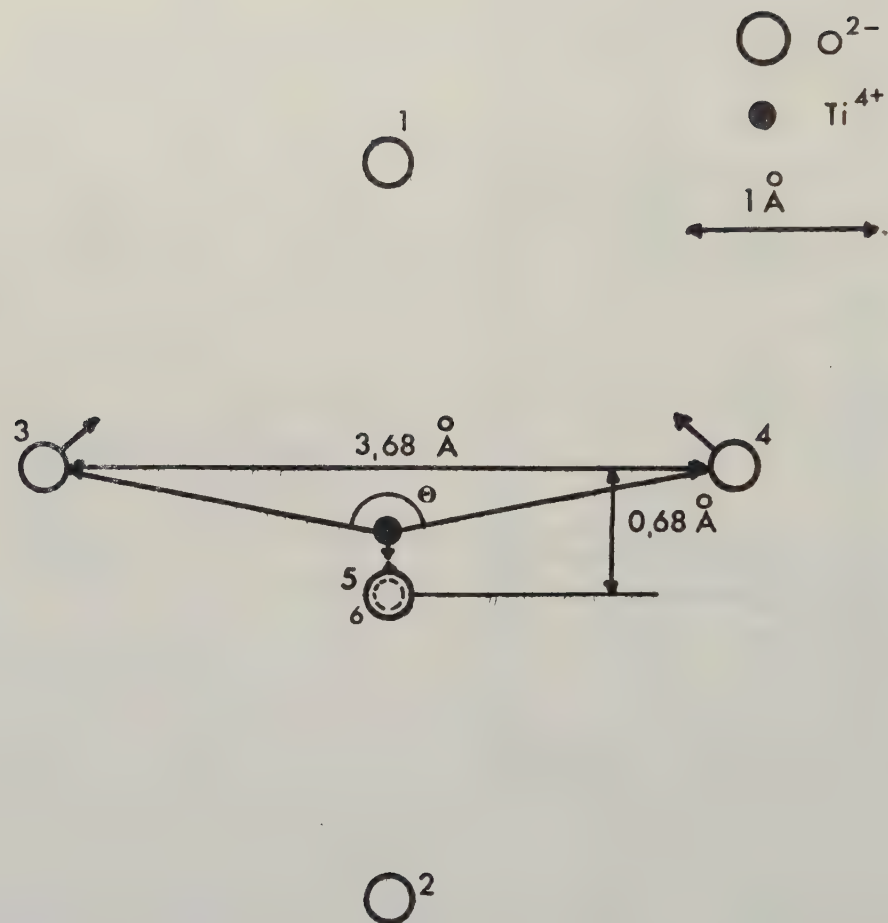


b)

figure III-19

a) maille de la forme anatase du bioxyde de titane faisant apparaître 3 types de positions interstitielles pour les ions titane.

b) définition des distances des octaèdres formés par les ions oxygène.



Projection dans le plan 020

Figure III.20

Projection et numérotation des atomes dans le plan 020 (forme anatase).

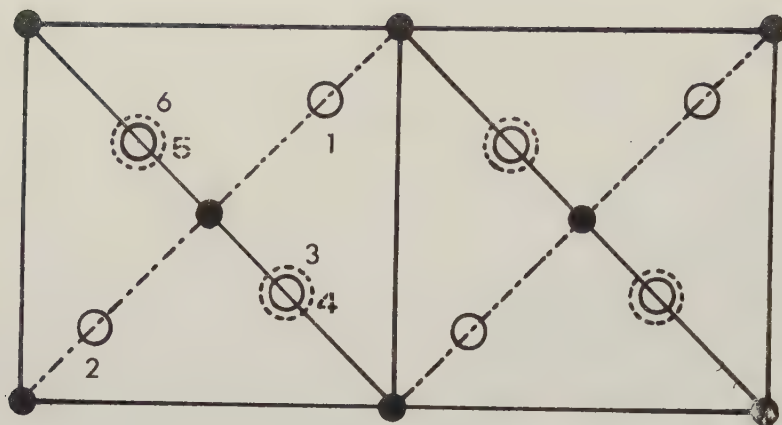


figure III-23

Projection et numérotation des atomes dans le plan 001. (rutile)

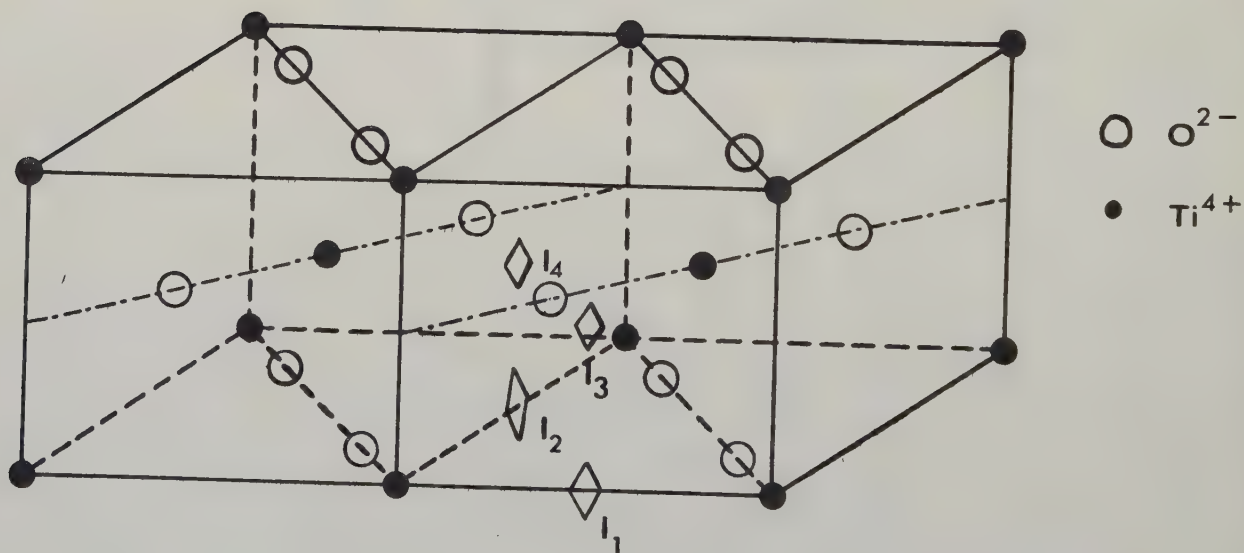


figure III-22

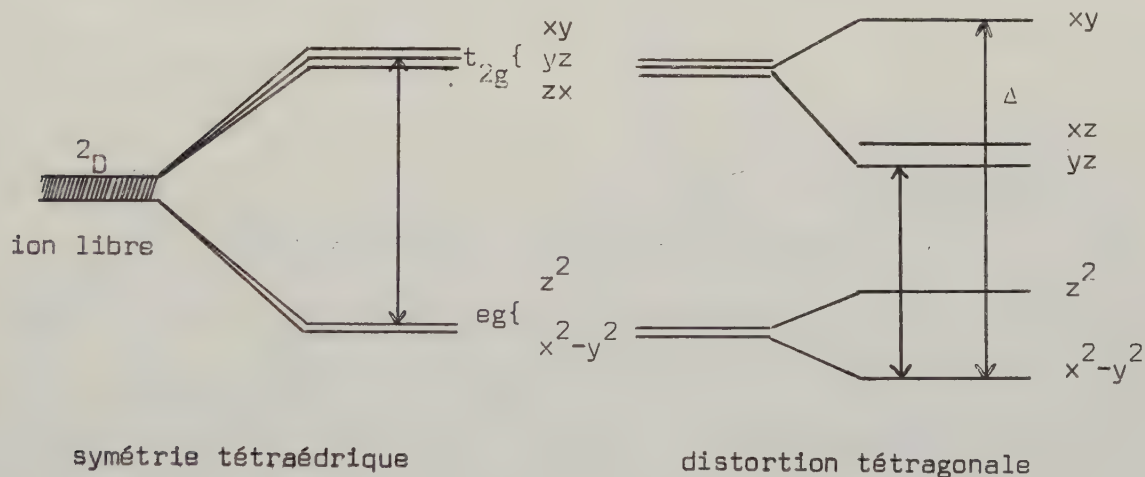
Enchaînement de 2 mailles de TiO_2 rutile faisant apparaître 4 positions interstitielles équivalentes.

départ d'un ion O^{2-} rompt l'équilibre coulombien. La figure III-20 représente, par exemple, le sens du déplacement des ions après l'élimination de l'ion n°1 dans le cas I. Il semble donc que l'on ne puisse pas considérer la symétrie résultante, dans ce cas, comme une symétrie C_{4v} très légèrement déformée qui conduirait à 2 valeurs de g, mais comme une symétrie C_{2v} .

L'élimination simultanée de plus de 2 ions conduit à des symétries plus basses que celle de départ.

La présence de deux composantes du facteur g montre que les modèles vraisemblables de formation d'ions Ti^{3+} correspondent aux cas II et IX.

On sait que le niveau spectroscopique fondamental 2D est scindé en un triplet t_{2g} et un doublet e_g par un champ tétraédrique ⁽⁵⁵⁾. La distortion donne le schéma de scission suivant :



La raie 2 a été attribuée à l'ion Ti^{3+} . Comme l'on n'observe pas de structure hyperfine, l'ion concerné provient de l'isotope 48 du titane, de spin nucléaire nul. L'hamiltonien qui décrit cet ion ne contient donc pas de terme hyperfin, ni de terme quadrupolaire puisque $I < \frac{1}{2}$. Les termes restants sont :

- le terme Zeeman électronique $\mu_B \cdot H \cdot g \cdot S$.
- le terme de couplage spin-orbite $\lambda \cdot L \cdot S$.
- et le terme Zeeman orbital $\mu_B \cdot H \cdot L$.

Le premier terme se décompose dans le cas d'une symétrie axiale et devient :

$$\mu_B (g_{//} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y))$$

si bien que l'hamiltonien qui décrit le système est :

$$\mathcal{H} = \lambda L.S. + \mu_B H.L. + \mu_B (g_{//} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y))$$

Le calcul des composantes g_{ij} peut s'effectuer alors suivant la méthode de Pryce ⁽¹⁸⁾ décrite au chapitre I, en prenant comme niveau fondamental soit $|z^2\rangle$ soit $|x^2 - y^2\rangle$.

1°) Niveau fondamental $|z^2\rangle = |0\rangle$

a) Calcul de $g_{zz} = g_{//}$

On calcule l'élément de matrice $\langle n | L_z | z^2 \rangle = \langle n | L_z | 0 \rangle$ qui est nul d'après la relation (29a, chapitre I), d'où :

$$g_{zz} = g_{//} = g_e$$

b) Calcul de $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$

En utilisant les opérateurs de déplacement on obtient :

$$L_x |0\rangle = \frac{L^+ + L^-}{2} |0\rangle = \frac{1}{2} (L^+ |0\rangle + L^- |0\rangle)$$

$$L^+ |0\rangle = \hbar \sqrt{6} |1\rangle$$

$$L^- |0\rangle = \hbar \sqrt{6} |-1\rangle \quad \text{d'où}$$

$$L_x |0\rangle = \hbar \sqrt{3} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |-1\rangle) \right)$$

Le crochet représente l'expression de l'orbite d_{yz} multipliée par -1.

$$L_x |0\rangle = -1 \hbar \sqrt{3} d_{yz}$$

L'élément de matrice s'écrit alors :

$$\langle n | L_x | 0 \rangle = -i \mp \sqrt{3} \langle n | yz \rangle \quad \text{d'où}$$

$$\langle yz | L_x | 0 \rangle = -i \mp \sqrt{3}$$

Le même calcul donne pour L_y $\langle xz | L_y | 0 \rangle = -i \mp \sqrt{3}$. Or les deux orbitales d_{xz} et d_{yz} ayant la même énergie on a finalement :

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta E}$$

avec

$$\Delta E = E_{xz} - E_{z^2} = E_{yz} - E_{z^2}$$

On constate d'après ces relations que, λ et ΔE étant positifs, $g_{//} = g_e > g_{\perp}$, contrairement aux valeurs observées. Effectuons alors le même calcul en prenant $|x^2 - y^2\rangle$ comme niveau fondamental.

$$2^{\circ}) \text{ Niveau fondamental } |x^2 - y^2\rangle = |0\rangle$$

$$a) \text{ Calcul de } g_{zz} = g_{//}$$

L'élément de matrice s'écrit dans ce cas $\langle n | L_z | x^2 - y^2 \rangle$. Or on sait d'après les relations (28, chapitre I) que $|x^2 - y^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$.

D'après les relations (29a, chapitre I) $L_z |x^2 - y^2\rangle = 2 |xy\rangle$. L'élément de matrice $\langle n | L_z | x^2 - y^2 \rangle$ est nul sauf pour $\langle n | = \langle xy |$. On obtient alors :

$$\langle xy | L_z | x^2 - y^2 \rangle = 2$$

et

$$g_{zz} = g_{//} = g_e - \frac{8\lambda}{E_{(xy)} - E_{(x^2-y^2)}} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta}$$

$$b) \text{ Calcul de } g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$$

Par un calcul analogue au précédent on obtient :

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta}$$

avec

$$\delta = E_{yz} - E_{x^2-y^2} = E_{xy} - E_{x^2-y^2}$$

De plus, en négligeant la scission du triplet supérieur on obtient : $g_{//} < g_{\perp}$ et un rapport :

$$\alpha = \frac{g_e - g_{//}}{g_e - g_{\perp}} = 4$$

qui caractérise un environnement tétraédrique déformé tétragonalement. On observe bien expérimentalement $g_{//} < g_{\perp}$ et le rapport α varie suivant les cas de 2,4 à 4,2 (tableau ci-après). Ces variations peuvent s'expliquer par la différence d'état des solides étudiés (état de division différent, cristallisation plus ou moins accentuée). De plus ce rapport α est calculé à partir de valeurs expérimentales qui ne correspondent pas toujours aux spectres les mieux résolus. Les transitions δ et Δ ne sont pas égales. En outre il faut souligner que les calculs sont effectués en supposant un modèle ionique. Or la liaison Ti-O est, en fait, ionique à 63 % ⁽⁵⁶⁾ seulement ce qui peut expliquer en partie les écarts observés.

Réf	$g_{\perp}$	$g_{//}$	$g_e - g_{\perp}$	$g_e - g_{//}$	$\alpha = \frac{g_e - g_{//}}{g_e - g_{\perp}}$	Attribution des auteurs	Conditions expérimentales	Observations et nouvelles attributions
48	1,97	1,90	0,0323	0,1023	3,17	Ti ³⁺ anatase	poudre (NH ₄ OH) 350° vide	
nos résultats	1,973	1,904	0,0293	0,0983	3,6	Ti ³⁺ anatase	poudre (NH ₄ OH) 350° vide	
53	1,983	1,921	0,0193	0,0813	4,2	Ti ³⁺	poudre (NH ₄ OH) 500° vide	Ti ³⁺ anatase, valeurs de g approximatives, 1 valeur de g est négligée (peu apparente)
nos résultats	1,990	1,971	0,0123	0,0313	2,6	Ti ³⁺ anatase	poudre (NaOH) 300° H ₂	valeurs de g indiquées sur la figure III-11
nos résultats	1,990	1,973	0,0123	0,0293	2,4	Ti ³⁺ anatase	poudre (NaOH) 300° vide	valeurs de g indiquées sur la figure III-8

Ces raisons nous font donc attribuer la raie 2 à un ion Ti^{3+} situé dans un environnement tétraédrique déformé tétraгонаlement caractéristique du réseau de l'anatase.

Raie 3 :

L'attribution de cette raie est plus facile. En effet, aux températures élevées de traitement thermique sous vide, seule la raie 3 est observée. De plus, elle présente un facteur d'anisotropie tel que la détermination de la forme et de la largeur de la raie individuelle est possible. Le signal obtenu, caractéristique de l'ion Ti^{3+} , indique une symétrie axiale (2 valeurs de g).

Comme dans le cas précédent nous ne considérons que les plus proches voisins.

La figure III-22 représente un enchaînement de 2 mailles de TiO_2 et la figure III-23 une projection dans le plan 001 des atomes de 2 mailles successives. On peut mettre en évidence 2 types d'octaèdres:

- en position réticulaire.
- en position interstitielle.

Le tableau ci-après donne les distances pour chaque type d'octaèdres:

Octaèdre d'ions titane en positions	A* Å	B* Å	C* Å	Groupe de symétrie
réticulaires	2,959	2,526	3,968	D_{4h} légèrement déformé
interstitielles	3,34	2,959	3,34	D_{4h} légèrement déformé

* notations de la figure III-19b.

On constate que si les distances sont différentes la symétrie est la même.

Dans tous les cas, la formation d'ions Ti^{3+} réticulaires peut se faire par départ :

- soit d'un ou plusieurs atomes d'oxygène du plan
- soit d'un ou deux atomes d'oxygène axiaux.

Les ions Ti^{3+} ainsi créés peuvent ensuite migrer dans un octaèdre interstitiel. La différence entre les distances A et B de l'octaèdre entourant l'ion Ti^{4+} réticulaire est négligeable et nous admettons que nous avons en fait une symétrie de départ D_{4h} . Le tableau ci-après donne la symétrie de l'édifice entourant l'ion Ti^{3+} formé par l'élimination d'atomes d'oxygène, en opérant comme dans le cas de la raie 2:

Elimination des atomes d'oxygène N°	Cas N°	Groupe de symétrie résultant
1 ou 2	I	C_{4v}
1 + 2	II	D_4
3,4,5 ou 6	III	C_{2v}
3 + 4 ou (4 + 5 5 + 6 6 + 3)	IV	C_{2v}
3 + 5 ou 8 + 4	V	D_2
1 + 3 ou 8 (1 + 4 1 + 5 1 + 6)	VI	C_5
Octaèdre interstitiel	VII	D_{4h}

Les cas n°I, II et VII conduisent à des signaux à deux composantes du facteur g. En supposant que le niveau fondamental obtenu après action du champ cristallin sur le terme spectroscopique fondamental 2D est $|xy\rangle$, le calcul effectué au premier chapitre donne :

$$g_{//} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad \text{et} \quad g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta}$$

Comme δ est en général bien inférieur à Δ pour une telle symétrie, on doit avoir $g_{//} < g_{\perp}$, ce qui est en accord avec nos résultats. Le tableau ci-après rassemble nos résultats ainsi que ceux de la bibliographie. Ils montrent que les valeurs du facteur g trouvées sont très voisines en dépit des mesures :

- qui peuvent varier d'un auteur à l'autre suivant les conditions expérimentales.

- qui ne correspondent pas toujours à un facteur d'anisotropie élevé entraînant une erreur sur les valeurs expérimentales.

- qui sont effectuées soit dans le cas de poudres soit dans le cas de monocristaux.

De plus, les valeurs calculées des transitions électroniques, bien qu'entachées d'erreurs, sont néanmoins compatibles avec les valeurs trouvées dans la bibliographie ⁽⁵⁹⁾ pour l'ion Ti^{3+} .

Ces arguments nous ont fait attribuer la raie 3 à l'ion Ti^{3+} placé dans une symétrie C_{4v} ou D_{4h} du réseau du rutile mais ne peuvent nous permettre de situer cet ion en position interstitielle ou réticulaire.

Triplet 1 et 2 :

Les valeurs du facteur g sont les suivantes :

	$g_{xx} = 2,032$		$g_{xx} = 2,012$
triplet 1	$g_{yy} = 2,002$	triplet 2	$g_{yy} = 1,983$
	$g_{zz} = 1,972$		$g_{zz} = 1,955$

ce qui indique que les espèces paramagnétiques correspondantes sont situées dans un environnement orthorhombique.

Seuls, à notre connaissance, Turkevich et coll. ⁽²⁷⁾ observent simultanément des triplets semblables qu'ils attribuent à O_2^+ . Bien que la similitude de comportement entre nos deux triplets et les leurs soit grande, nous sommes en désaccord avec l'attribution qu'ils effectuent pour trois raisons :

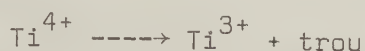
1°) Cette espèce O_2^+ est assimilée à un centre V_k (trou d'électron piégé sur un atome). De tels centres sont en général identifiés par les composantes du facteur g qui sont supérieures à g_e ⁽⁶⁰⁾, leur difficulté à se saturer quand on augmente la puissance hyperfréquence et par l'augmentation de leur intensité supérieure à celle prévue par la loi de Curie

Réf.	$g_{\perp}$	$g_{//}$	δ^* cm ⁻¹	Δ^* cm ⁻¹	Attributions des auteurs	Conditions expérimentales	Observations et nos attributions
27	1,959	1,946	5485	28400	Ti ³⁺ _r rutile r=réticulaire	poudre (NH ₄ OH) vide 500°	
nos résultats	1,967	1,949	5780	34900	Ti ³⁺ rutile	poudre "Titania" (NH ₄ OH) vide 500°	
53	1,967	1,949	5780	34900	Ti ³⁺	poudre (NH ₄ OH) vide 500°	Ti ³⁺ rutile mesures de g approximatives
nos résultats	1,967	1,950	5890	34900	Ti ³⁺ rutile	poudre chalumeau "Degussa" vide 300°	
32	1,958	1,942	5110	27800		poudre chalumeau "Degussa" H ₂ 500°	Ti ³⁺ rutile
57	1,966	1,947	5570	34000	Ti ³⁺	poudre chalumeau H ₂	Ti ³⁺ rutile
nos résultats	1,975	1,947	5570	45100	Ti ³⁺ rutile	poudre (NaOH) vide 500°	
"	1,973	1,934	4510	42000	Ti ³⁺ rutile	poudre (NaOH) H ₂ 500°	
"	1,976	1,932	4980	46800	Ti ³⁺ rutile	poudre (NaOH) vide 900°	
41	1,976	1,941	5030	46800	Ti _i rutile i=interstitiel	monocristal 1100°C	on prend $g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_x + g_y)$ $g_{//} = g_z$
58	1,977	1,953	6250	48700	Ti ³⁺ rutile	monocristal	"
25	1,930	1,916	3570	17000	Ti ³⁺	monocristal de BaTiO ₃	symétrie C _{4v}

* δ et Δ sont calculées à l'aide des relations 30 (Chapitre I).

quand on abaisse la température de mesure ⁽⁶¹⁾. Or seule la deuxième caractéristique est observée par Turkevich et coll. Par contre la première ne l'est pas ($g_{xx} = 2,024$, $g_{yy} = 2,002$ et $g_{zz} = 1,980$ pour le triplet 1 et $g_{xx} = 1,977$, $g_{yy} = 1,999$, $g_{zz} = 2,022$ pour le triplet 2) ni la troisième (le triplet 1 n'est pas observé à 4,2°K).

2°) Cette espèce est créée par la réaction $O_2 + \text{trou} \longrightarrow O_2^+$, le trou d'électron provenant de la réduction :



Ces auteurs n'observent pas simultanément les triplets 1 et 2 et le signal de Ti^{3+} , quand l'échantillon est évacué 24 heures à température ambiante, après avoir été chauffé à l'air à 500°C pendant 2 heures, montrant par là que la création des deux triplets ne semble pas reliée uniquement à la réduction.

3°) Turkevich et coll. se basent sur les composantes du facteur g dont deux sont supérieures à 2,0023. Ils concluent que la constante de couplage spin-orbite de l'espèce considérée est négative, ce qui élimine le titane comme la source du triplet 1. Ils arrivent à la même conclusion pour le triplet 2 puisqu'ils l'attribuent à O_2^+ dans le réseau de l'anatase, alors que dans ce cas aucune des valeurs du facteur g n'est supérieure à 2,0023.

Notons que cette espèce O_2^+ dont les valeurs des trois composantes sont bien supérieures à g_e a déjà été proposé pour expliquer un signal observé dans KCl : $g_{xx} = 2,010$, $g_{yy} = 2,042$, $g_{zz} = 2,003$ ⁽⁶²⁾.

L'attribution de ces deux triplets n'est pas simple. Néanmoins il semble probable que ces espèces soient des ions Ti^{3+} . En effet, ces espèces ont un temps de relaxation très court puisque par augmentation de la température ces raies s'élargissent et diminuent d'intensité. Cornaz et coll. ⁽⁵³⁾ obtiennent après un traitement similaire du TiO_2 (4 heures à 500°C successivement sous O_2 puis sous vide) un triplet à $g_{xx} = 2,019$, $g_{yy} = 1,999$ et $g_{zz} = 1,980$ semblable à notre triplet 2 et à celui de Turkevich et coll. et l'attribuent à une certaine forme de Ti^{3+} . De plus ces triplets peuvent être reliés aux phases cristallines du bioxyde de titane faiblement réduit. En effet, Cornaz et coll. ⁽⁵³⁾, opérant avec de l'anatase, observe ce triplet 2 qui se transforme en un autre signal lorsque

la réduction est plus importante. Turkevich et coll. opérant sur le rutile avec quelques % d'anatase observent les 2 triplets qui ont une intensité d'autant plus faible que la réduction est plus importante. Dans notre cas, où nous relient le degré de réduction à l'intensité des raies 2 et 3, leur absence montre que TiO_2 est très peu réduit. De plus les deux triplets semblent reliés aux deux phases présentes à cette température.

Enfin, les espèces, bien que probablement reliées aux ions Ti^{3+} , sont soit créés à l'intérieur du solide, soit inactives "chimiquement" vis-à-vis de l'oxygène, puisque dans tous les cas, ces centres ne réagissent pas ou peu avec ce gaz. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas poussé nos études plus loin.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DE DIFFERENTS GAZ A LA SURFACE DU BIOXYDE DE TITANE PARTIELLEMENT REDUIT

Pour expliquer les résultats de cinétique lors de l'adsorption d'oxygène sur le bioxyde de titane ^(34b) la formation d'espèces chargées O^- a été proposée.

La RPE a permis de mettre en évidence ces ions radicalaires ainsi que d'autres formes paramagnétiques de l'oxygène. C'est ainsi que l'on a pu déceler notamment les formes O_2^- dans le cas des oxydes de titane ^(27, 32, 52, 53), de zinc ^(63, 64, 65), de magnésium ⁽⁶⁶⁾ ou d'étain ⁽⁶⁷⁾, O^- dans le cas de TiO_2 ⁽⁵³⁾ ou ZnO ⁽⁶⁸⁾, O_2 dans le cas de ZnO ⁽⁶⁹⁾ et il a même été postulé la présence de la forme O_3^- dans le cas de ZnO ⁽⁶⁹⁾.

Après avoir déterminé la symétrie de l'environnement des défauts créés par réduction, il nous a semblé intéressant d'étudier l'adsorption de gaz et l'influence du traitement thermique préalable du solide sur les espèces formées après adsorption.

Nous avons choisi l'oxygène, pour sa facilité à donner des radicaux paramagnétiques et le gaz sulfureux qui possède une affinité électronique comparable à celle de l'oxygène mais ne conduit pas à un élargissement des raies par interaction dipolaire.

I. ADSORPTION DE L'OXYGENE ⁽⁷⁰⁾.

A. PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Nature des phases adsorbées à -190°C

Nous avons employé le solide A au cours de cette étude que nous diviserons en deux suivant la température de traitement thermique préalable.

a) Solides traités préalablement à une température inférieure à 500°C environ

L'adsorption d'oxygène à 83°K, effectuée sous une pression de 5.10^{-2} torr, sur un échantillon calciné à 300°C sous vide apparaît

un triplet à $g_1 = 2,0237$, $g_2 = 2,0088$ et $g_3 = 2,0028$ (figure IV-1). Alors que son intensité augmente en fonction du temps, celles des raies 2 et 3 diminuent avec des vitesses différentes. Ceci laisse supposer que les ions Ti_A^{3+} du réseau de l'anatase et Ti_R^{3+} du réseau du rutile ne réagissent pas avec la même vitesse. De plus, comme le triplet ne reste pas rigoureusement semblable à lui-même quand on augmente la puissance h.f. il semble qu'il ne soit pas dû à une seule et même espèce (figure IV-2).

Ce fait est confirmé par l'examen des spectres enregistrés pendant les premières minutes de l'adsorption d'oxygène sur l'échantillon. On remarque, en effet, que le sommet de la partie du triplet à champ faible, d'abord plat, s'affine en fonction du temps (figure IV-3). Il est donc probable que l'on soit en présence de deux triplets superposés pour les deux raies à champ élevé et légèrement décalés au niveau de la raie à champ faible.

L'apparition de ces triplets après adsorption d'oxygène montre qu'ils sont dûs à des espèces paramagnétiques de l'oxygène qui sont situées sur la surface du solide. En effet, pour une pression d'oxygène d'environ 0,1 torr, ces triplets disparaissent, ce phénomène pouvant être attribué à un élargissement par interaction dipolaire. L'élimination de l'oxygène en excès, adsorbé physiquement, fait réapparaître le triplet.

Une meilleure résolution des deux triplets est obtenue en adsorbant l'oxygène à -190°C puis en réchauffant l'échantillon à -120°C sous vide. Le spectre enregistré à -190°C présente alors une raie bien dessinée à $g = 2,0197$. Les deux triplets obtenus I et II, représentés sur la figure IV-4, ont les tenseurs g suivants :

$$\begin{array}{lll} \text{(I)} & g_1 = 2,0197 & g_2 = 2,0088 \quad g_3 = 2,0028 \\ \text{(II)} & g_1 = 2,0237 & g_2 = 2,0088 \quad g_3 = 2,0028 \end{array}$$

De nombreux auteurs ont observé de semblables signaux après adsorption d'oxygène sur du bioxyde de titane. C'est ainsi que Turkevich et coll. ⁽²⁷⁾ trouvent, à -196°C , dans le cas du rutile, un triplet à $g_1 = 2,0216$, $g_2 = 2,0106$ et $g_3 = 2,002$. Lu Tun Sin et Rapoport ⁽³²⁾, avec de l'anatase réduit par l'hydrogène, constatent la présence à 77°K d'un triplet dont les valeurs du tenseur g sont peu différentes des nôtres : $g_1 = 2,022$, $g_2 = 2,010$ et $g_3 = 2,003$. Cornaz et coll. ⁽⁵³⁾ mettent en

spectre obtenu à 83°K après adsorption
 d'oxygène, à la même température, sur
 un échantillon (solide A) réduit sous
 vide à 300°C.

Variations, en fonction de la puissance h.f.,
 de la partie, à champ faible, du spectre de
 la figure IV-1.

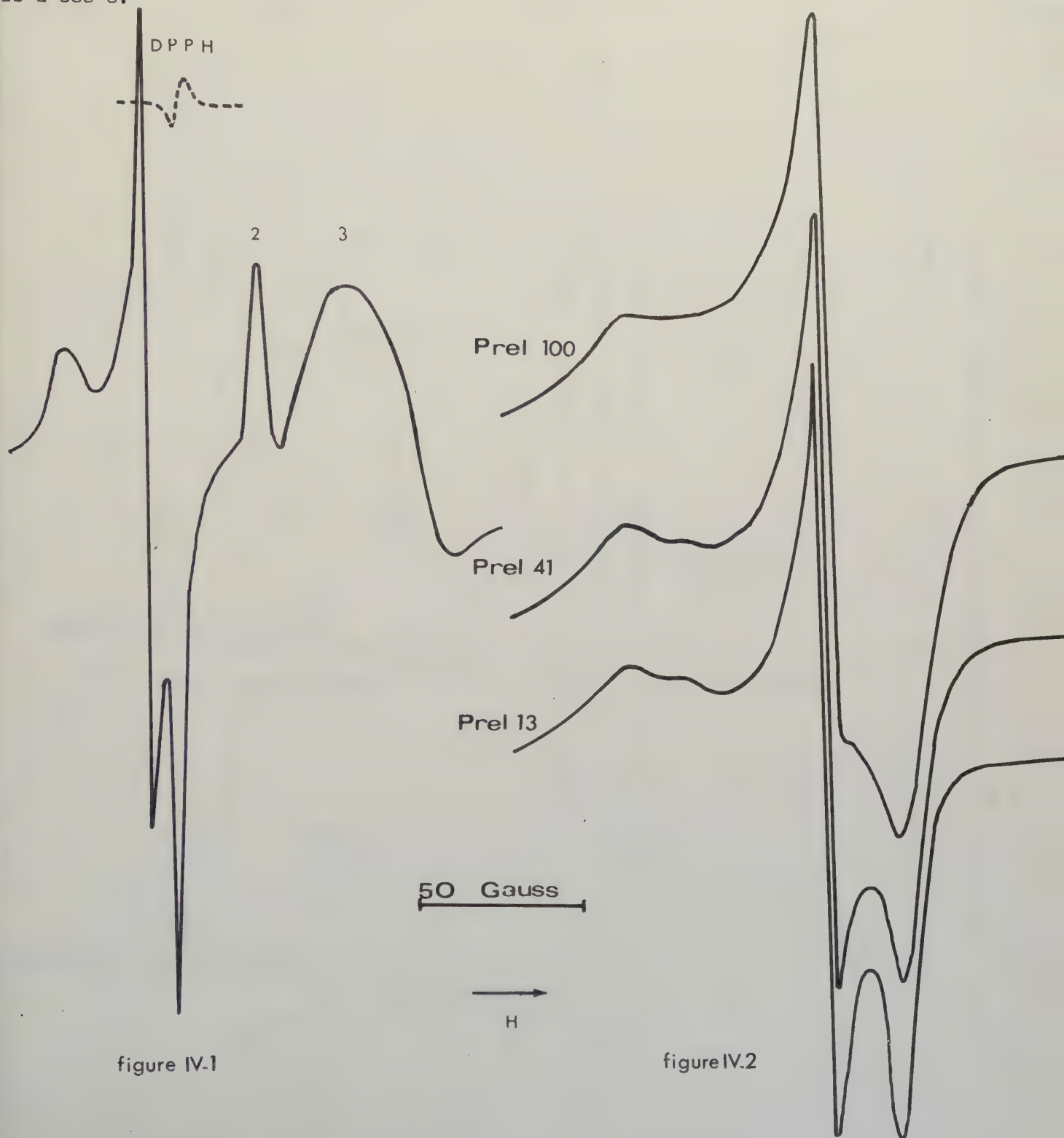


figure IV-1

figure IV.2

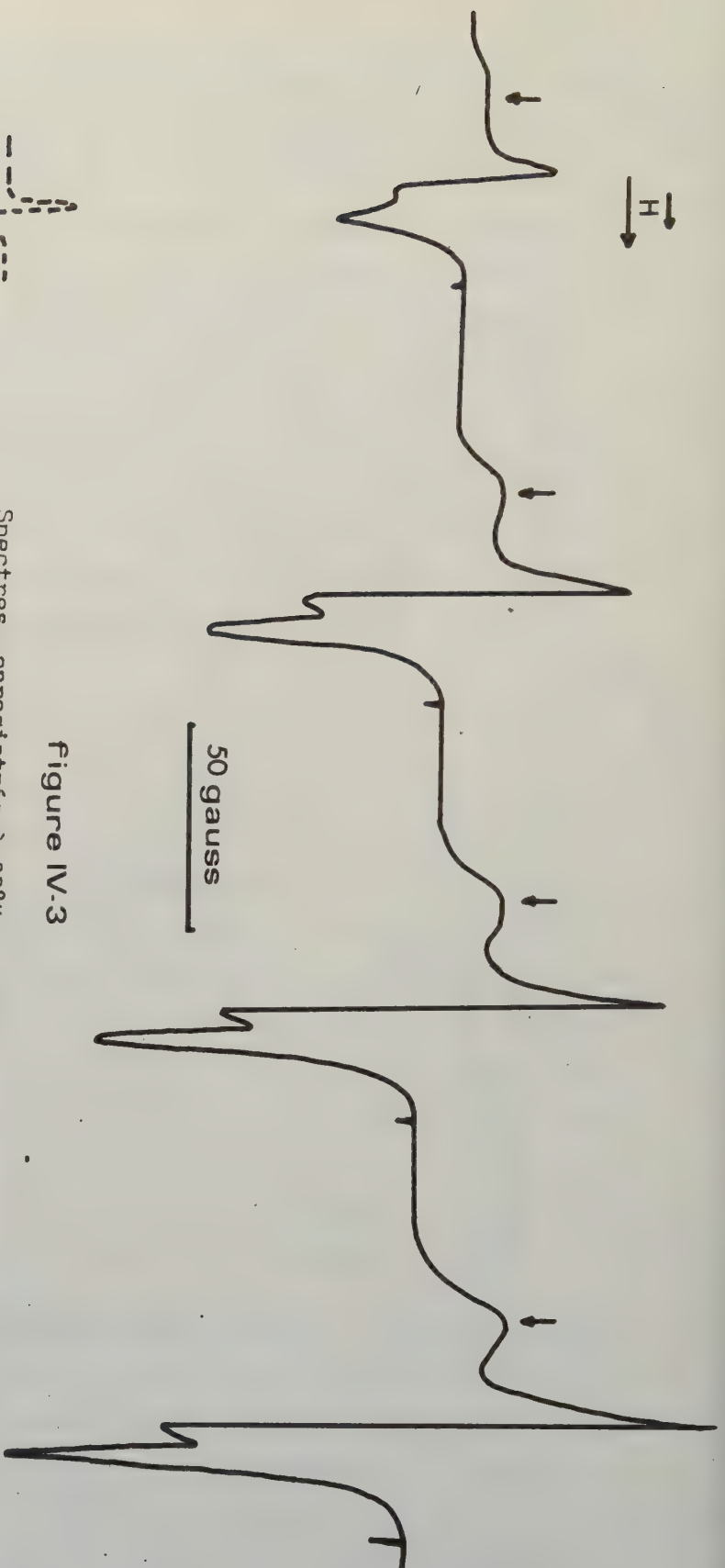


Figure IV-3

Spectres, enregistrés à 83°K, pendant les premières minutes de l'adsorption d'oxygène (à 83°K sur un échantillon (solide A) réduit sous vide à 300°C. Les flèches indiquent la déformation du triplet à champ faible.

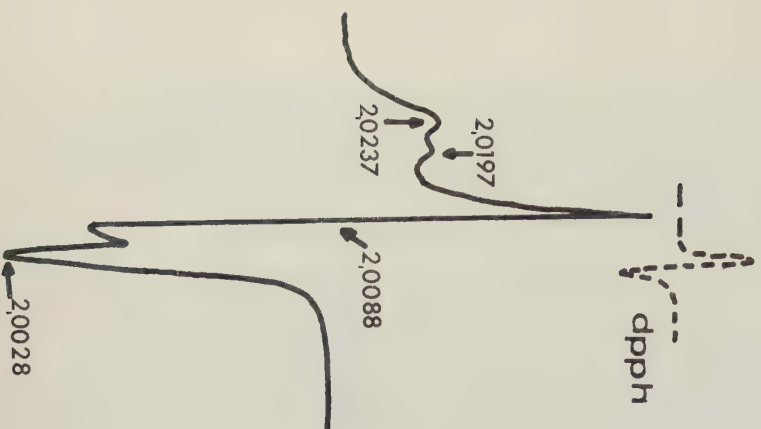


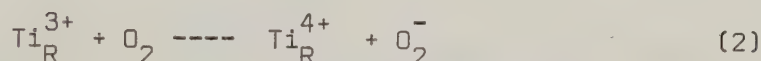
Figure IV-4

Spectre, enregistré à 83°K, mettant en évidence les triplets I et II.

évidence, à -195°C , dans le cas de l'anatase, un signal noté (e) qui est proche du nôtre. Les valeurs du facteur g ne sont pas données explicitement, mais une échelle de référence permet de les mesurer ($g_1 \approx 2,030$, $g_2 \approx 2,013$ et $g_3 \approx 2,005$).

En accord avec leurs conclusions, nous avons attribué ce triplet à une espèce peroxydée de l'oxygène qui peut être liée à la surface soit par des forces covalentes, soit par des forces ioniques pour donner, dans ce cas, la forme O_2^- . Les expériences suivantes montrent que la deuxième hypothèse est la plus vraisemblable :

1°) La diminution de l'intensité des raies 2 et 3 et l'augmentation de celles des deux triplets montrent que l'on a les réactions suivantes :



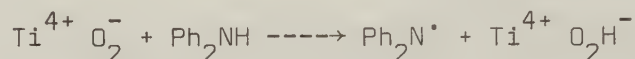
De plus, la vitesse de croissance de l'intensité de la raie 2 étant supérieure à celle de la raie 3, et le triplet I apparaissant avant le triplet II, nous pouvons relier le premier triplet à la première réaction et le second à la deuxième.

Notons que les ions Ti^{3+} doivent être situés à la surface puisque les raies 2 et 3 disparaissent totalement par adsorption d'oxygène.

2°) L'introduction, à la température ambiante, d'un réducteur puissant tel que l'acétaldéhyde provoque la disparition instantanée des triplets. Or l'oxydation de l'acétaldéhyde par l'oxygène moléculaire se fait à cette température avec une vitesse très faible. La forme adsorbée O_2^- possède ainsi par comparaison avec O_2 moléculaire une activité chimique élevée qui s'explique ⁽⁷¹⁾ par l'apparition d'un déficit électronique au niveau du carbone fonctionnel qui réagit avec une vitesse accrue en présence d'un réactif donneur d'électrons :

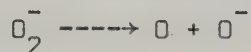


3°) L'adsorption, à température ambiante, de diphénylamine, en présence d'oxygène, fait apparaître une nouvelle espèce paramagnétique dont la structure hyperfine, composée de 3 groupes de raies (fig.IV-5) est caractéristique du radical $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ (voir chapitre V). En effet, le spectre observé est identique à celui du radical $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ obtenu par oxydation de Ph_2NH par le peroxyde de t-butyle ⁽⁷²⁾. Ce radical ne se forme pas sans adsorption préalable d'oxygène sur le solide. $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ est obtenu suivant la réaction :



En conclusion seule la forme O_2^- rend bien compte de ces résultats expérimentaux. Un tel phénomène semble normal puisque l'oxygène qui possède une affinité électronique voisine de 1 eV ⁽⁷³⁾ peut capter les électrons piégés dans les défauts superficiels qui sont facilement ionisables ⁽⁵⁹⁾. Certains auteurs ⁽⁷⁴⁾ ont même montré que CO_2 , dont l'affinité électronique est inférieure à celle de l'oxygène, pouvait donner, par adsorption sur l'oxyde de magnésium irradié, l'ion CO_2^- .

Nous avons ensuite étudié la stabilité thermique de l'ion O_2^- . Cette espèce est stable et observable jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C, température à laquelle les triplets disparaissent pour donner une raie à $g = 2,0026$. Sedaka et Kwan ⁽⁷⁵⁾ observent un phénomène analogue pour ZnO et attribuent la raie à $g = 2,002$ à l'espèce O^- produite par la réaction :

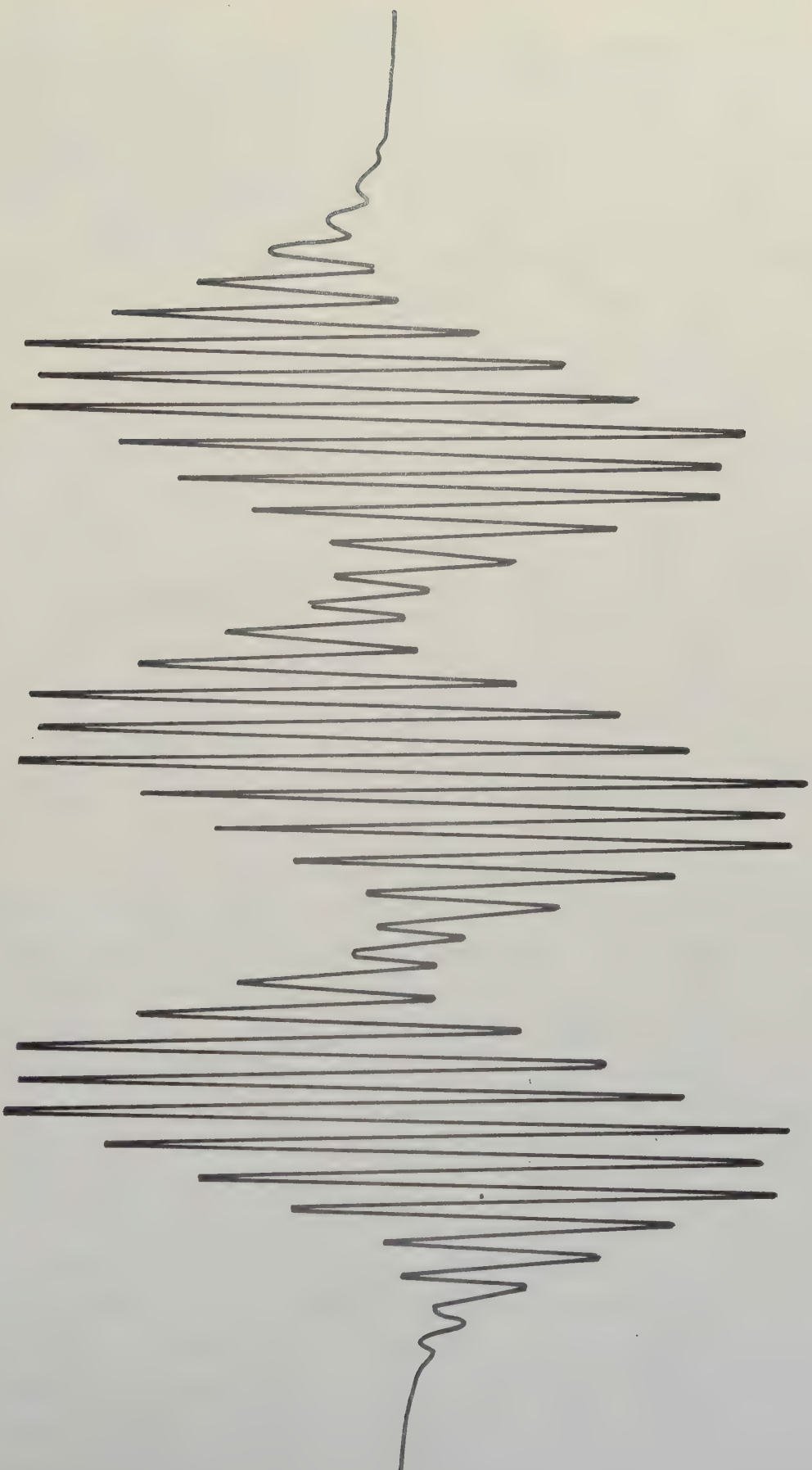


Tout récemment Maschenko et coll. ⁽⁴⁸⁾ ont observé deux triplets, semblables aux nôtres, qu'ils attribuent respectivement aux formes O_2^- et O^- ⁽⁷⁶⁾. Les deux triplets sont mis en évidence par des différences de stabilité thermique et de réactivité vis-à-vis de molécules telles que l'acétaldéhyde et l'éthylène.

b) Solides traités préalablement à une température supérieure à 500°C environ.

Quand la température de traitement thermique dépasse 300°C, la forme des signaux enregistrés à -190°C après adsorption d'oxygène évolue. On observe ainsi une série de spectres, dont le premier, observé dans le cas

Structure hyperfine, obtenue à température ambiante, du radical $\dot{\text{P}}_2$ N°.



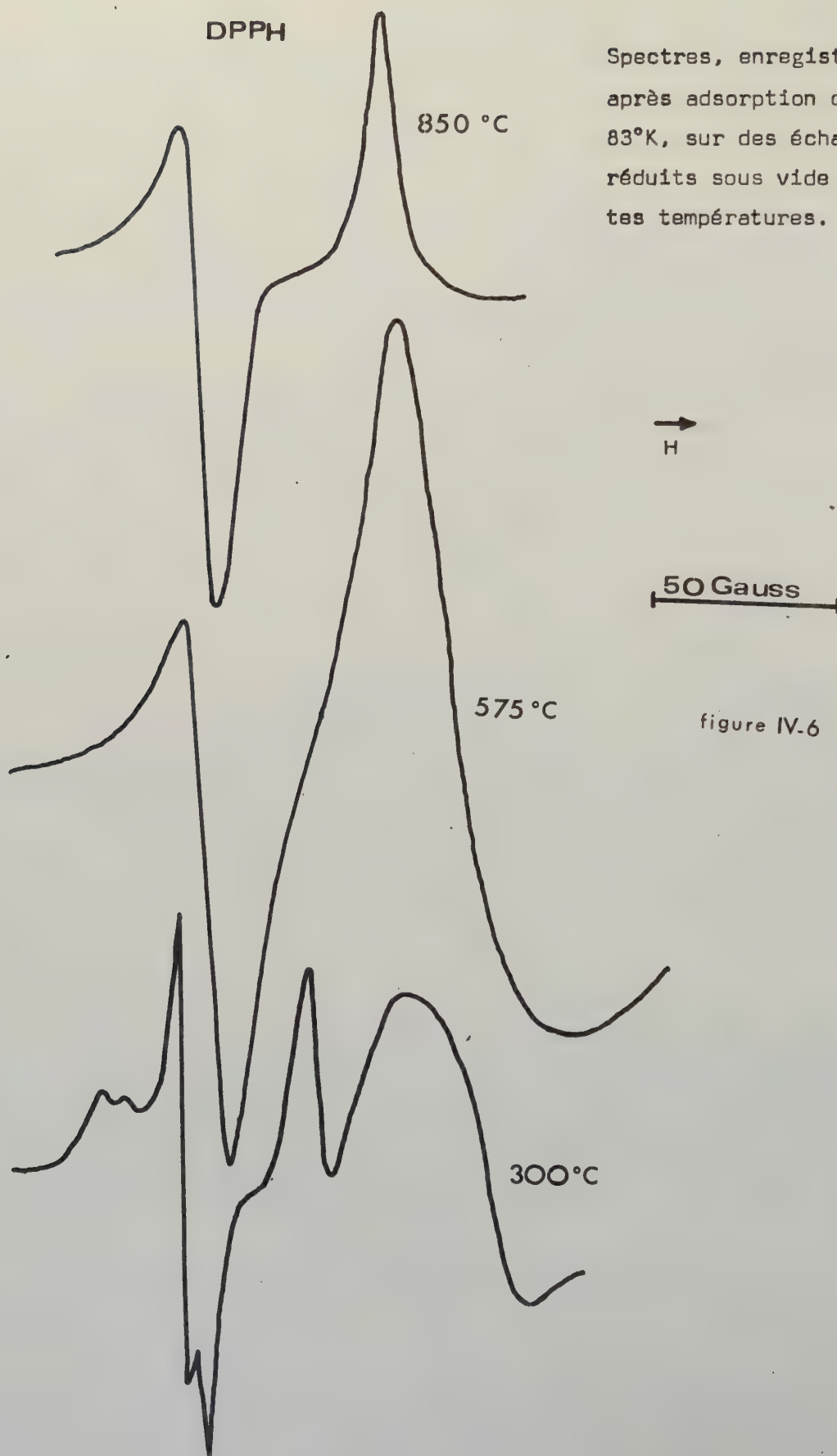
H

figure IV-5

5 Gauss



DPPH



Spectres, enregistrés à 83°K,
après adsorption d'oxygène, à
83°K, sur des échantillons
réduits sous vide à différen-
tes températures.

→
H

50 Gauss

figure IV.6

de l'échantillon traité à 300°C, est constitué par le triplet II qui est le plus intense, et le dernier, obtenu pour l'échantillon traité à 850°C, par un signal à deux composantes du tenseur g . Le passage d'un spectre à l'autre se fait ainsi : la composante g_1 augmente de valeur et la raie correspondante diminue d'intensité, les raies des composantes g_2 et g_3 s'élargissent sensiblement pour donner un signal présentant une anisotropie axiale. (figure IV-6 et tableau 1).

Température de traitement thermique	g_1	g_2	g_3
300°C	2,0237	2,0088	2,0028
400°C	2,0243	2,0094	2,0032
450°C	2,0252	2,0083	2,0034
500°C	2,0268	2,0086	2,0024
700°C	/	2,0096	2,0020
850°C	/	2,0091	2,0036

Tableau 1 : Signal observé à -190°C après adsorption d'oxygène.

Simultanément pendant la formation des espèces paramagnétiques dues à l'oxygène adsorbé, les raies 2 et 3 diminuent d'intensité. Il faut noter, cependant, que si la raie 2 disparaît, après adsorption d'oxygène à -190°C, l'intensité de la raie 3, par contre, diminue sans jamais s'annuler complètement. Il est nécessaire, pour éliminer la raie 3, d'augmenter la température d'adsorption d'autant plus que la température de traitement thermique préalable de TiO_2 est élevée. Ceci montre que les défauts sont créés de plus en plus profondément dans le réseau à mesure qu'augmente la température d'activation.

De plus, les espèces hydrocarbonées (raie 1) réagissent avec l'oxygène de manière réversible suivant l'effet "oxygène" ⁽⁷⁷⁾. Pour de faibles pressions (5.10^{-2} torr) de ce gaz, l'intensité de la raie 1 augmente alors que sa largeur reste constante. Ce phénomène est dû, d'une part, à une levée de saturation et, d'autre part, à une diminution de la température de l'échantillon, consécutive à un meilleur contact thermique.

Pour des pressions d'oxygène plus élevées, le signal de l'oxygène adsorbé s'élargit et n'est pas plus détectable. Par contre, la largeur de

la raie 1 augmente peu ce qui signifie que les espèces concernées réagissent préférentiellement suivant l'effet oxygène "physique". Cependant la présence de la raie 1 aux fortes pressions d'oxygène semble montrer qu'il y a deux types de radicaux libres hydrocarbonés : ceux de la surface qui après adsorption d'oxygène ne sont plus décelés à cause de l'effet "physique" et ceux de l'intérieur en interaction avec l'oxygène adsorbé sur les radicaux superficiels et qui forment un système non saturé. Par évacuation, on restaure le signal de l'oxygène chimisorbé dont l'intensité ne permet plus la détection isolée de la raie 1. Le comportement de la raie 1 vis-à-vis de l'oxygène est l'un des arguments de son attribution aux espèces hydrocarbonées.

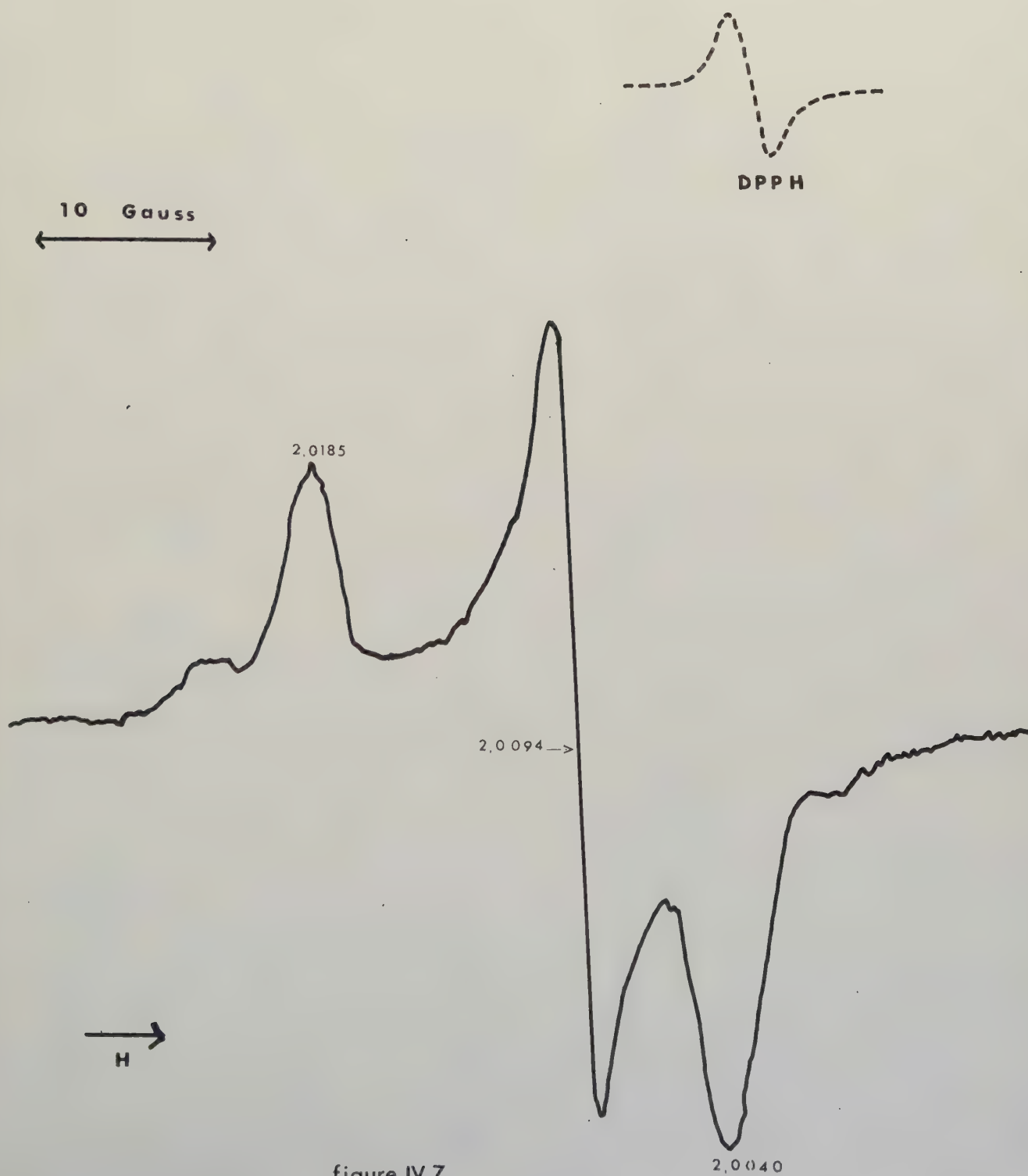
Attribution du signal de l'oxygène adsorbé

Les différences entre les signaux observés après adsorption d'oxygène à -190°C , sur des échantillons traités à des températures croissantes, montrent que les espèces correspondantes possèdent des structures différentes ou se trouvent dans des symétries différentes. Le changement de symétrie peut provenir de la transformation anatase-rutile. En effet dans le domaine de température 500°C - 600°C a lieu le début de la transformation cristalline. Maschenko et coll. ⁽⁴⁸⁾ attribuent la disparition de leurs triplets à ce phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une adsorption d'oxygène à -190°C sur le solide D, constitué par la phase rutile uniquement, calciné à 500°C sous vide. On observe un triplet (figure IV-7) dont les composantes sont :

$$g_1 = 2,0185 \quad g_2 = 2,0094 \quad \text{et } g_3 = 2,0040$$

Il possède les mêmes caractéristiques que celles des triplets observés à -190°C dans le cas du solide A traité à 300°C sous vide, et pour cette raison peut être attribué à l'espèce O_2^- . Contrairement à Maschenko et coll. ⁽⁴⁸⁾, nous ne pouvons pas relier les différences entre les signaux observés après adsorption d'oxygène à -190°C sur des échantillons traités à des températures croissantes, uniquement à l'apparition du début de la transformation cristalline. Il semble donc qu'il faille, de plus, attribuer ces variations des signaux à l'apparition d'espèces paramagnétiques de l'oxygène différentes de la forme O_2^- . Pour les raisons que nous donnons ci-dessous nous avons attribué le signal de l'oxygène adsorbé sur les échantillons traités à des températures supérieures à 500°C environ à l'espèce O^- .

Spectre, enregistré à 83°K, après adsorption d'oxygène à 83°K sur un échantillon réduit à 500°C sous vide (solide C).



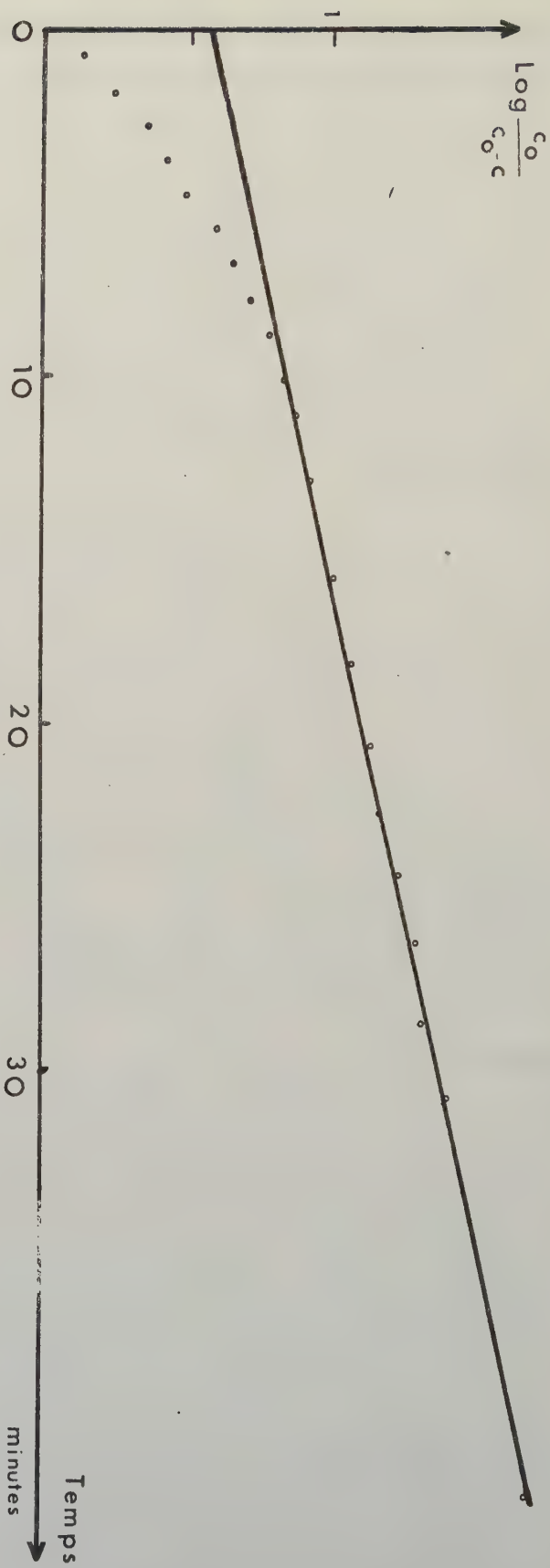


figure IV.9

Courbe cinétique de l'adsorption d'oxygène effectuée à 83°K. sur un échantillon (solide A) réduit à 300°C sous vide. On a porté la hauteur du signal en fonction du temps.

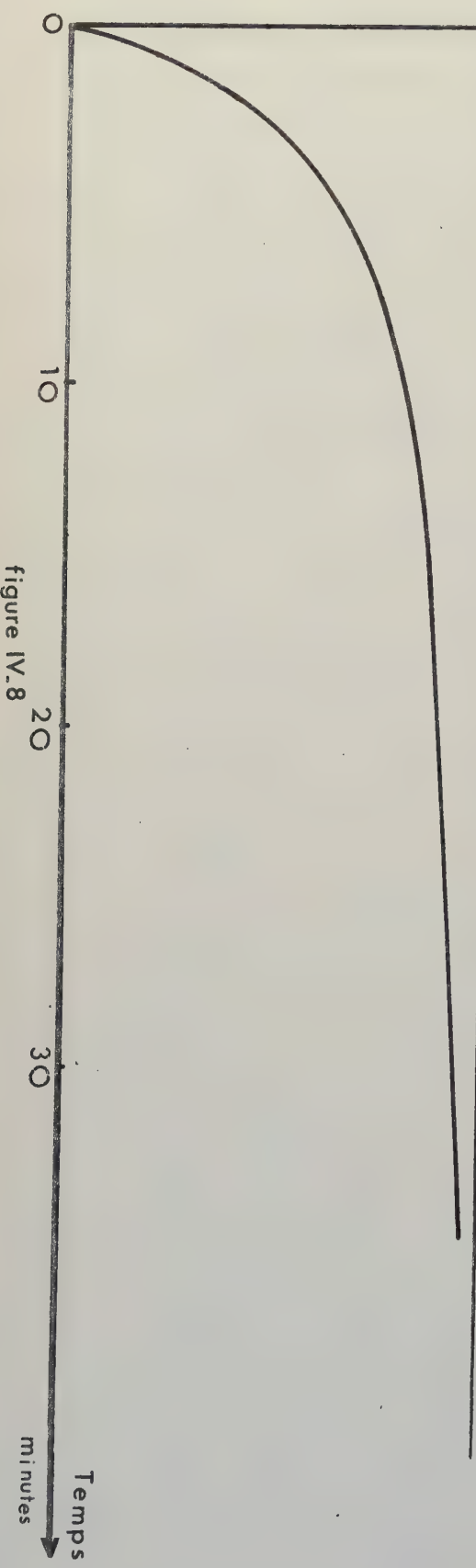
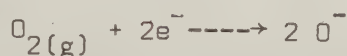


figure IV.8

Si l'adsorption d'oxygène sur l'échantillon réduit sous vide à 300°C conduit à la formation de O_2^- donnant à environ 350°C la réaction $O_2^- \longrightarrow O + O^-$, l'échantillon réduit sous vide à une température supérieure à 500°C environ semble conduire directement même à -190°C à la formation de l'espèce O^- . La formation de O_2^- est énergétiquement plus favorable que celle de O^- . En effet en phase gazeuse, la réaction :



est exothermique avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,2 eV, alors que la réaction :



est endothermique avec une énergie d'activation de 2 eV. On peut donc admettre que la réduction de TiO_2 sous vide au-dessus de 500°C environ a pour effet d'augmenter considérablement son activité catalytique et ainsi de diminuer l'énergie d'activation de la réaction de dissociation de O_2 en O^- . Barry et Stone ⁽⁷⁸⁾ ont montré que l'échange isotopique $O_2^{16} - O_2^{18}$ en présence d'oxyde de zinc traité sous vide se produisait même à -193°C, résultats confirmés par Boreskov ⁽⁷⁹⁾ et Hirota et Chono ⁽⁸⁰⁾. Cet échange se produit par un mécanisme de dissociation pour donner des atomes d'oxygène.

Enfin, tout récemment, Long et Teichner ^(34b) ont montré par des études cinétiques que l'oxygène s'adsorbe sur de l'anatase réduit sous vide à 500°C sous forme dissociée. Ces résultats confirment les hypothèses tirées de l'étude RPE et on peut penser que, dans le cas de TiO_2 réduit sous vide à une température supérieure à 500°C environ, l'oxygène s'adsorbe à la surface du solide sous forme O^- .

Une telle forme de l'oxygène a déjà été observée par Cornaz et coll. ⁽⁵³⁾ dans le cas de TiO_2 , $g = 2,002$ et par Sancier dans le cas de ZnO ⁽⁶⁸⁾ $g = 2,010$.

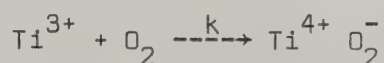
Enfin nous avons effectué une adsorption d'oxygène à 83°K sur l'échantillon réduit sous hydrogène à 500°C, sous une pression de 10^{-2} torr. Il ne se produit aucun changement dans le spectre RPE. Ceci est probablement dû au fait que la réduction sous H_2 conduit à une phase très stable. En effet, si l'on casse à l'air la cellule contenant le solide réduit et que l'on enregistre le spectre à 83°K on obtient le spectre initial. Lu Tun Sin et Rapoport ⁽³²⁾ observent un phénomène identique. Ils constatent

que la vitesse de disparition du signal à $g = 1,95$, attribué aux lacunes d'oxygène (nous l'avons attribué aux ions Ti^{3+} (47)), en fonction du recouvrement de la surface par l'oxygène décroît au fur et à mesure qu'augmente la durée du chauffage dans H_2 . L'apparition du triplet après adsorption d'oxygène concerne un échantillon réduit pendant une heure dans H_2 à $500^\circ C$. La durée de la réduction peut expliquer dans notre cas la remarquable stabilité du signal de notre échantillon vis-à-vis de l'oxygène.

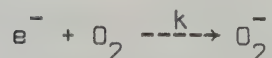
2°) Cinétique d'adsorption (81)

La formation des ions O_2^- se faisant à $-190^\circ C$ avec une vitesse faible, nous avons effectué, dans le cas d'un échantillon du solide A traité à $300^\circ C$ sous vide, des mesures cinétiques. Les résultats sont interprétés en supposant l'existence de deux types d'ions O_2^- . L'adsorption d'oxygène "in situ", sous une pression de 5.10^{-2} torr, et l'enregistrement des spectres, toutes les minutes, sont effectués à la même température. La courbe de la figure IV-8 représente les variations de la hauteur du signal observé à $88^\circ K$ en fonction du temps. Le choix de la hauteur, au lieu de la surface, est motivé par la largeur constante du signal au cours de la cinétique. L'élargissement par interaction dipolaire est, en effet, négligeable dans les conditions expérimentales de la réaction. Les mesures de concentrations se ramènent donc à des mesures de la hauteur du signal.

Nous avons vu précédemment que la formation des ions O_2^- se fait suivant une réaction du type :



ou



La concentration en oxygène est approximativement constante dans le temps. En effet, l'adsorption est effectuée dans un excès de ce gaz. Si l'on suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions Ti^{3+} , on peut écrire :

$$\frac{d(O_2^-)}{dt} = k(e^-) \text{ ou } \frac{d(e^-)}{dt} = -k(e^-),$$

où k est la constante de vitesse de la réaction. Appelons C la concentration initiale en ions O_2^- formés au temps t et C_0 la concentration initiale en

ions Ti^{3+} ou en e^- ; la concentration au temps t en ions Ti^{3+} restants est :

$$(Ti^{3+})_t = (e^-)_t = C_0 - C$$

Expérimentalement, comme la réaction est totale (les ions Ti^{3+} ne sont plus décelés), C_0 est la hauteur du signal des ions O_2^- quand la réaction est terminée. Il vient :

$$\frac{d(C_0 - C)}{dt} = -k (C_0 - C)$$

d'où, en intégrant :

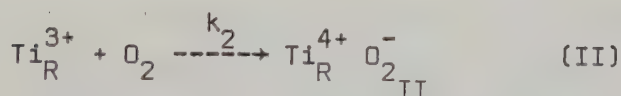
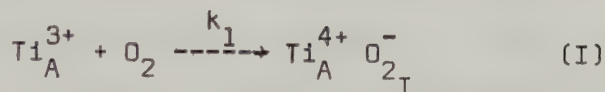
$$\text{Log } \frac{C_0}{C_0 - C} = kt$$

expression qui représente la transformée logarithmique de la loi cinétique de la réaction :

$$C = C_0 (1 - e^{-kt})$$

On constate que la transformée logarithmique ne devient linéaire qu'à partir d'un temps t (figure IV-9) et ne passe pas par l'origine.

Pour interpréter ce phénomène, nous devons tenir compte de la présence de deux types d'ions Ti^{3+} , à partir desquels se forment deux types d'ions O_2^- :



où Ti_A^{3+} et Ti_R^{3+} sont les ions Ti^{3+} appartenant respectivement au réseau de l'anatase et du rutile.

Soient C_{OI} et C_{OII} les concentrations initiales de Ti_A^{3+} et Ti_R^{3+} . En faisant le raisonnement précédent, on aboutit à deux équations :

$$\text{Log } \frac{C_{OI}}{C_{OI} - C_I} = k_1 t \quad \text{et} \quad \text{Log } \frac{C_{OII}}{C_{OII} - C_{II}} = k_2 t$$

où C_I et C_{II} sont les concentrations des espèces O_2^- et O_2^{2-} . Ces deux transformées logarithmiques correspondent aux lois cinétiques des réactions (I) et (II) :

$$C_I = C_{O_I} (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{et} \quad C_{II} = C_{O_{II}} (1 - e^{-k_2 t})$$

Comme la concentration initiale totale en Ti^{3+} est la somme des concentrations initiales partielles on peut écrire : $C_o = C_{O_I} + C_{O_{II}}$.

Posons de plus $C_{O_I} = \frac{C_o}{n}$ avec $n > 1$, ou $n - 1 > 0$ car $C_{O_I} < C_o$.

Nous avons, expérimentalement, accès à tout instant à la concentration globale C , qui représente la somme des concentrations des deux formes d'ions O_2^- au temps t . On peut alors écrire :

$$C_{O_{II}} = C_o - C_{O_I} = C_o - \frac{C_o}{n} = \frac{n-1}{n} C_o$$

d'où

$$C = C_{O_I} - \frac{C_o}{n} e^{-k_1 t} + C_{O_{II}} - \frac{n-1}{n} C_o e^{-k_2 t}$$

et

$$C = C_o - \frac{C_o}{n} (e^{-k_1 t} + (n-1) e^{-k_2 t}) \quad (A)$$

On a donc une courbe cinétique qui est la somme de deux exponentielles. Si au bout d'un temps t , la première est proche de sa valeur maximale alors que la seconde continue à croître, la somme des exponentielles traduit pratiquement la variation de la seconde seulement (figure IV-10). L'expression (A) peut se simplifier en remarquant que la hauteur de la raie 2 décroît plus vite que celle de la raie 3 (figure IV-11). On peut donc écrire $k_1 > k_2$ ce qui entraîne, au bout du temps t , $e^{-k_1 t} < e^{-k_2 t}$. Comme $n - 1$ est positif et n n'est pas un infiniment petit (le rapport du nombre d'ions Ti_A^{3+} à celui des ions Ti_R^{3+} est appréciable (figure III-8) l'expression (A) peut s'écrire, au bout du temps t :

$$C = C_o (1 - \frac{n-1}{n} e^{-k_2 t})$$

qui donne pour transformée logarithmique :

La courbe cinétique C est la résultante de deux processus monomoléculaires dont l'un est nettement plus rapide que l'autre.

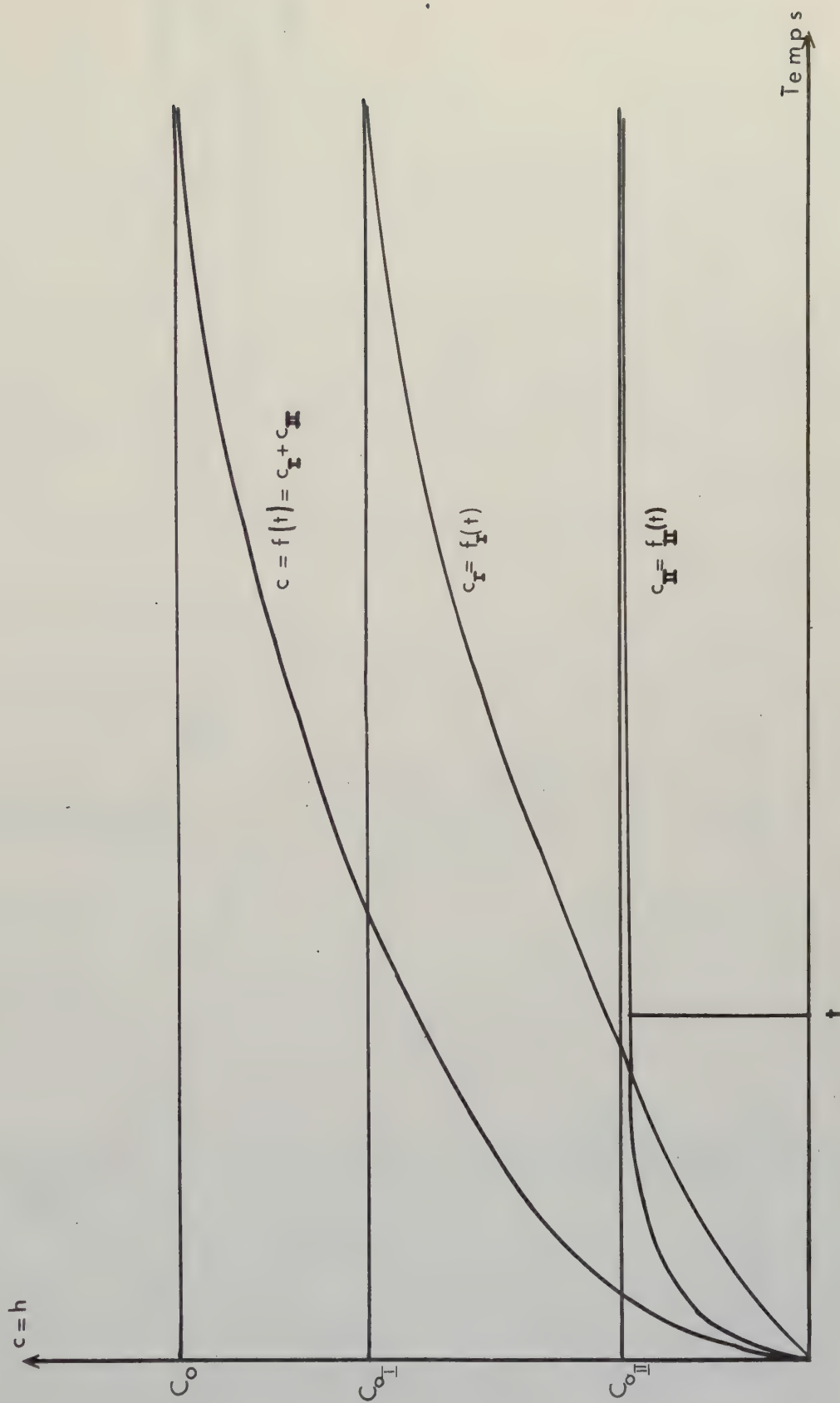
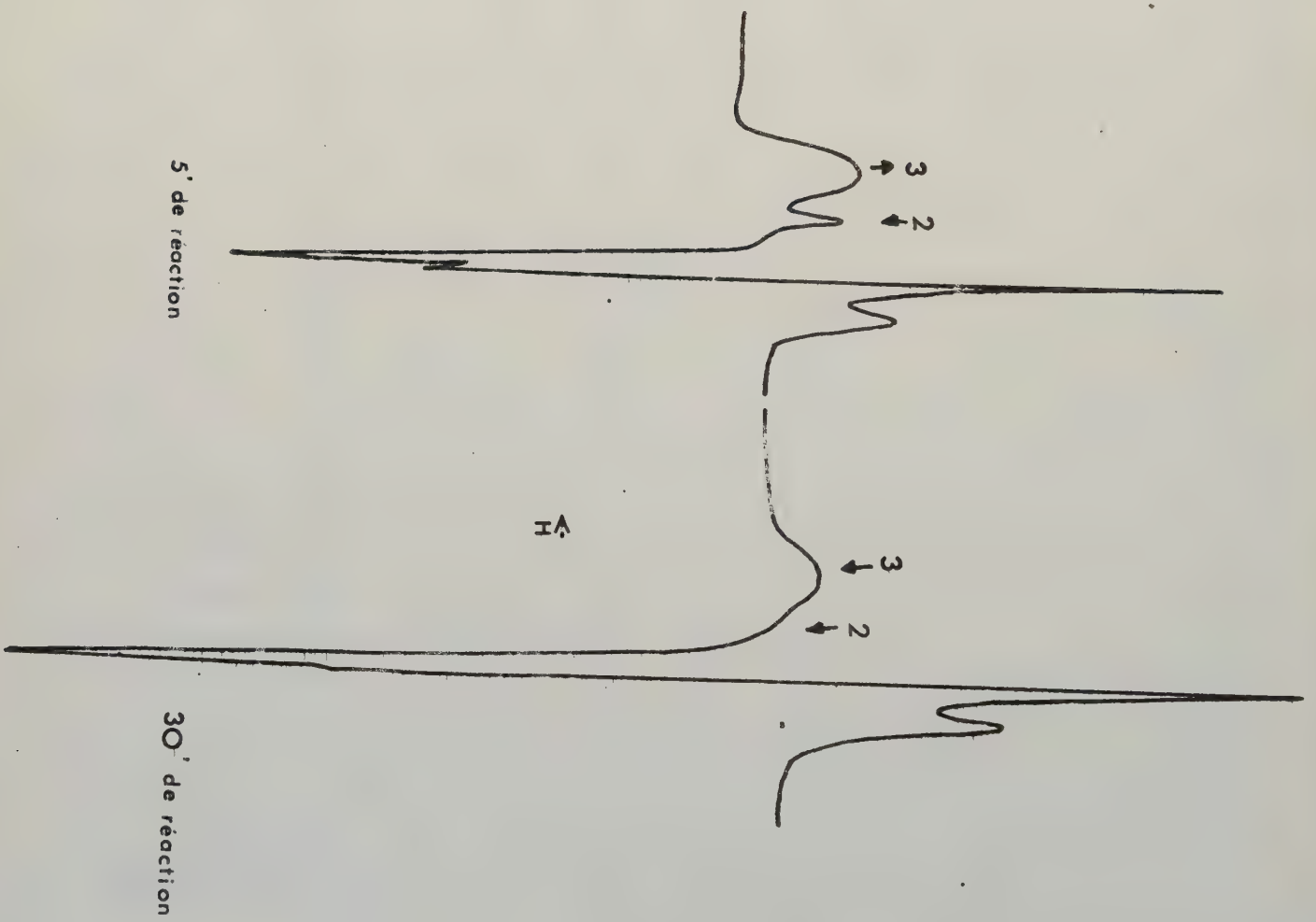


figure IV.10

Spectres, enregistrés à 83°K, 5' et 30' après l'adsorption d'oxygène à 83°K sur un échantillon (solide A) réduit à 300°C sous vide.

figure IV.11



$$\text{Log } \frac{C_0}{C_0 - C} = k_2 t + \text{Log } \frac{n}{n-1}$$

On obtient donc une droite de pente k_2 et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } \frac{n}{n-1}$. On peut ainsi connaître les concentrations relatives de Ti_A^{3+} et Ti_R^{3+} avec $C_{OI} = \frac{C_0}{n}$ et $C_{OII} = \frac{n-1}{n} C_0$.

De plus il est possible de relier les deux triplets aux deux formes d'ions Ti^{3+} . La raie 2 disparaît avant la raie 3 au cours de la formation des ions O_2^- , et le triplet I se forme avec une vitesse supérieure à celle du triplet II. On peut donc associer le triplet I aux ions Ti_A^{3+} et le triplet II aux ions Ti_R^{3+} .

B. ETUDE THEORIQUE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES ADSORBEES

1°) Les radicaux O_2^-

La présence de signaux à trois composantes du facteur g permet de situer les espèces paramagnétiques correspondantes dans un environnement orthorhombique. L'édifice constitué par la molécule adsorbée et le site adsorbant doit donc posséder une symétrie C_{2v} .

Les sites adsorbants ont été identifiés aux ions Ti^{3+} appartenant aux réseaux de l'anatase et du rutile (chapitre III).

a) Les modèles d'adsorption

- Triplet I :

La figure IV-12 donne les divers modèles possibles d'adsorption de la molécule d'oxygène sur le site adsorbant constitué par l'ion Ti^{3+} placé dans une symétrie D_{2d} du réseau de l'anatase.

Le tableau 2 montre que les seules possibilités compatibles avec la présence de 3 composantes du tenseur g et la répulsion coulombienne sont représentées par les modèles d'adsorption I et V.

Dans le premier, l'axe internucléaire de la molécule d'oxygène est perpendiculaire au plan virtuel σ_h , dans le second il lui est parallèle. Pour des raisons de répulsion coulombienne, la molécule, toutefois, s'adsorbe, dans ce dernier cas, de telle sorte que son axe internucléaire soit parallèle à l'axe qui relie les ions O^{2-} n° 3 et 4.

Modèles d'adsorption	Eléments de symétrie						Groupe de symétrie
Site adsorbant seul	σ_v	σ_v	C_2	C'_2	C''_2	S_4	D_{2d}
I	+	+	+	-	-	-	C_{2v}
II	-	-	-	-	-	-	C_1
III	-	-	+	-	-	-	C_2
IV	-	-	+	-	-	-	C_2
V	+	+	+	-	-	-	C_{2v}
VI	+	+	+	-	-	-	C_{2v}

Tableau 2

- Triplet II :

La figure IV-13 donne les modèles possibles d'adsorption de la molécule d'oxygène sur le site adsorbant de symétrie C_{4v} appartenant au réseau du rutile. Le tableau 3 montre que les modèles d'adsorption probables sont représentés par les schémas II et III, équivalents, en accord avec la présence de 3 composantes du tenseur g et avec la stabilité électrostatique. L'axe internucléaire de la molécule d'oxygène est perpendiculaire à l'axe C_4 et parallèle aux axes reliant respectivement les ions O^{2-} n^{os} 1-2 et n^{os} 3-4 dans le modèle II, ou aux axes reliant respectivement les ions O^{2-} n^{os} 1-3 et n^{os} 2-4 dans le modèle III.

b) Les calculs des niveaux d'énergie

L'anisotropie du facteur g donnant lieu aux trois composantes g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} permet de situer l'ion O_2^- dans un environnement orthorhombique et de calculer l'importance de l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie électronique de cet ion. En effet, un tel environnement lève la dégénérescence des orbitales π_x et π_y de telle sorte qu'en première approximation l'électron se trouve dans l'orbitale π_x , donnant pour g_{xx} une valeur proche de 2,0023 (figure IV-14).

Figure IV-13

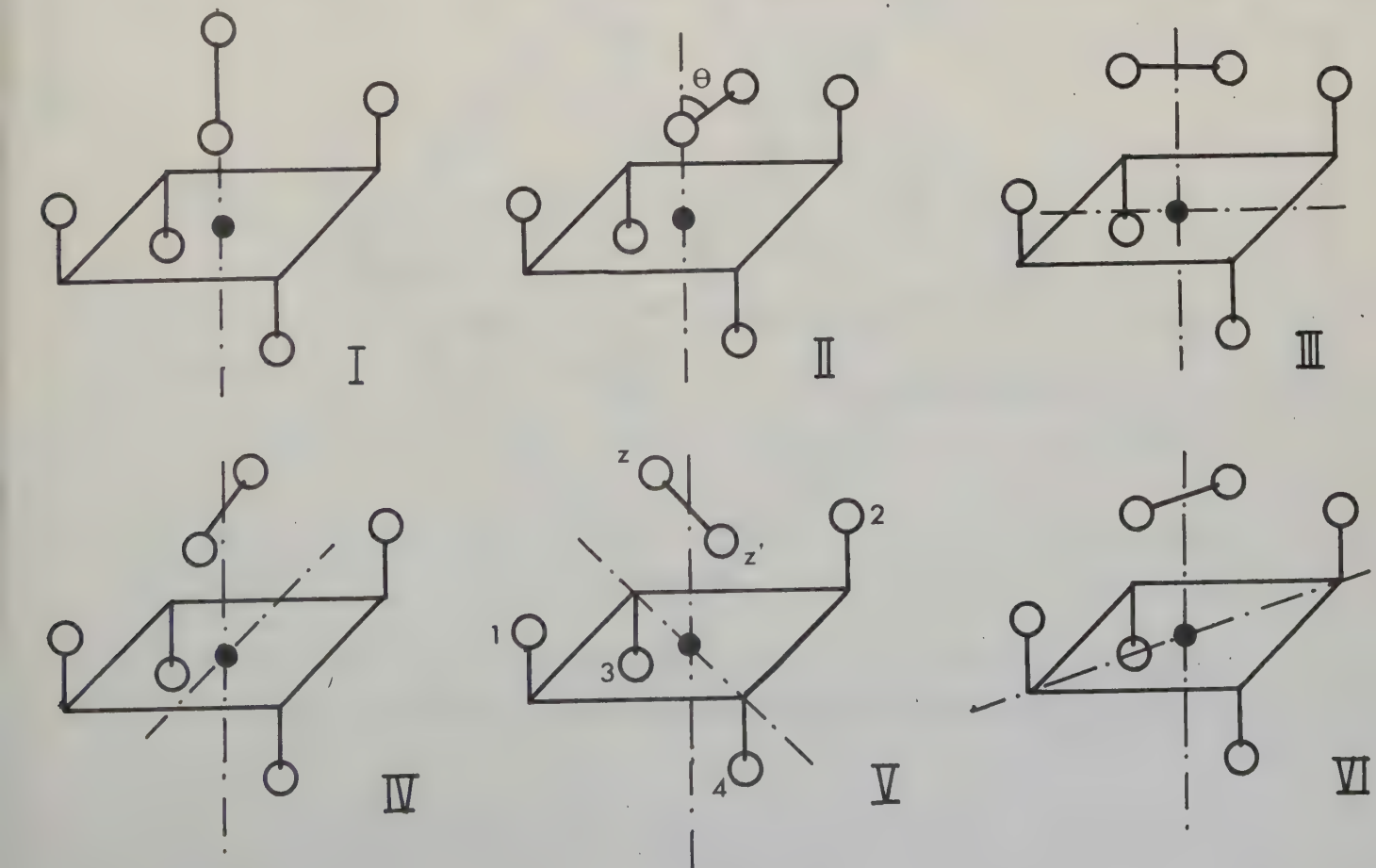
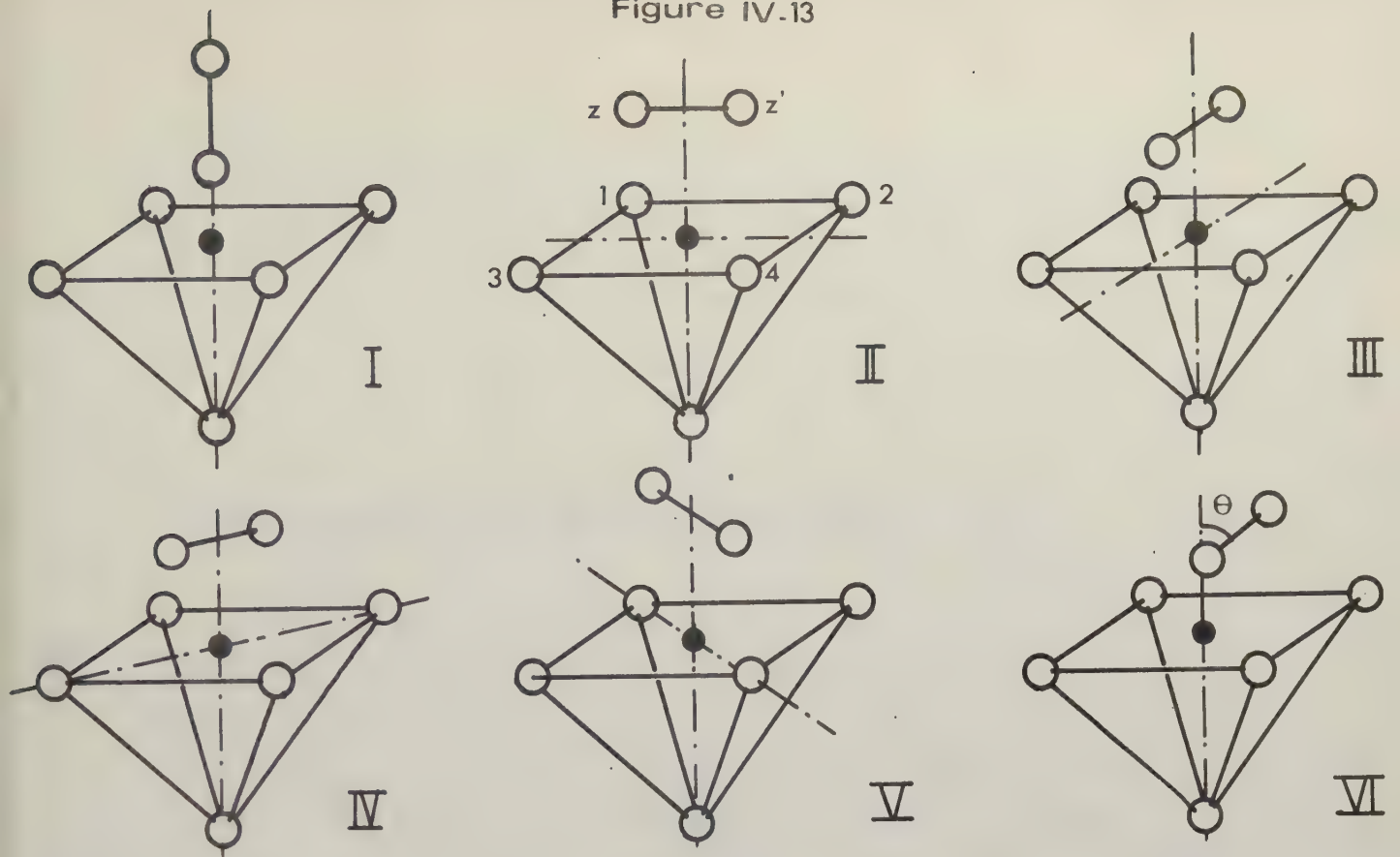
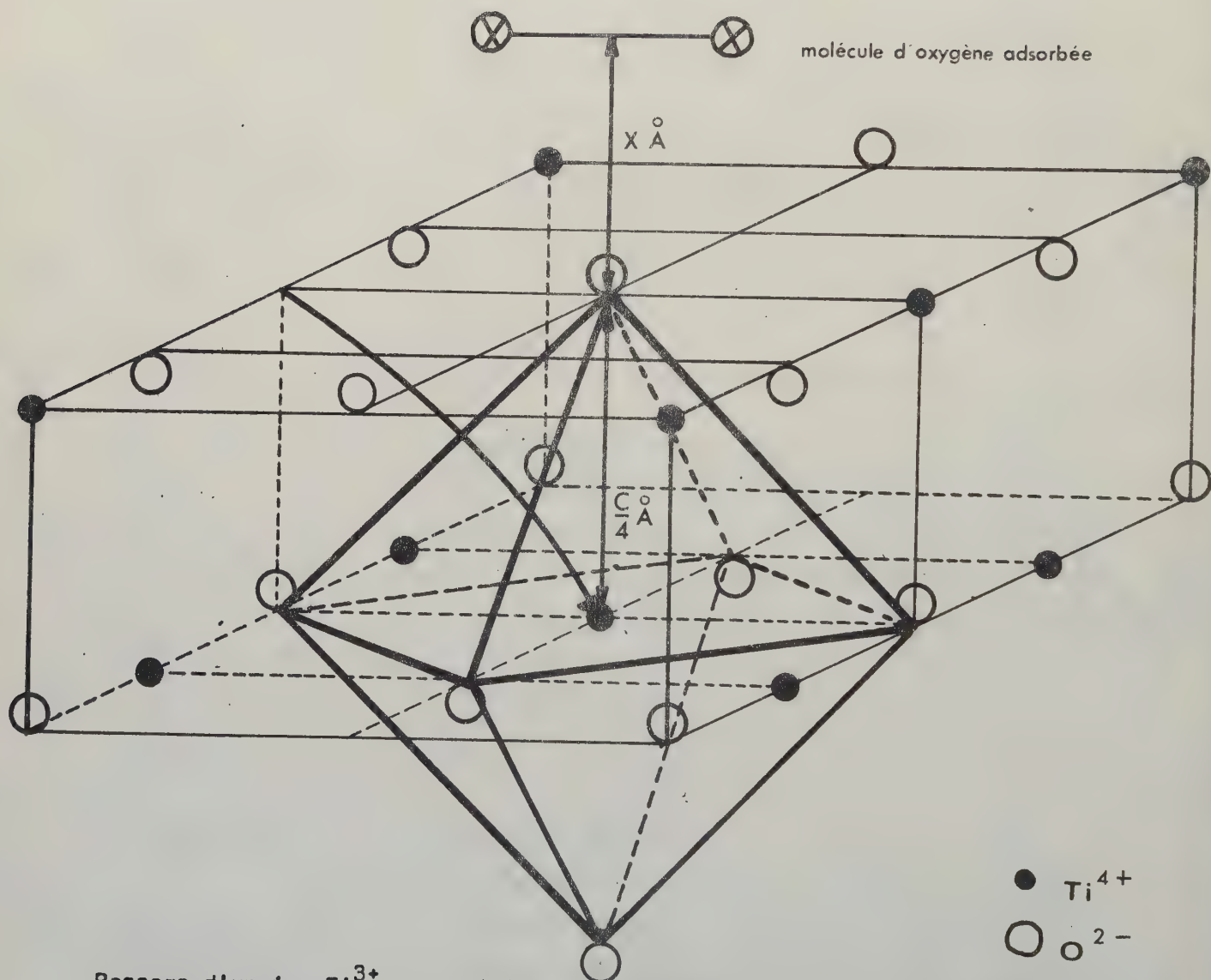


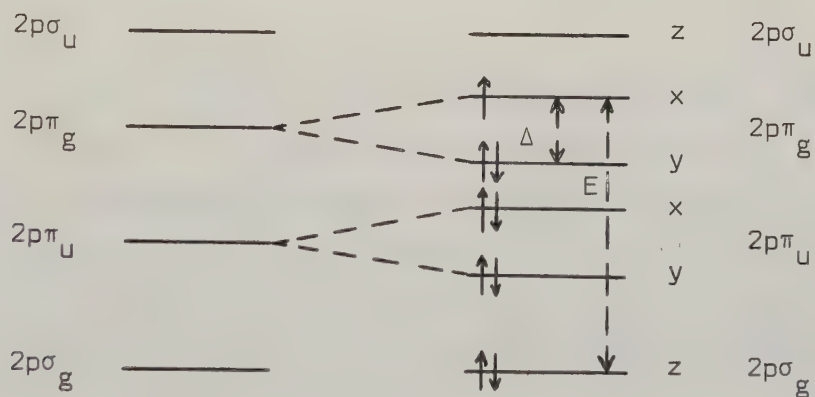
Figure IV-12



Passage d'un ion Ti^{3+} en position interstitielle (type I) dans le réseau de l'anatase et Modèle d'adsorption de la molécule d'oxygène sur cet ion.

Modèles d'adsorption	Eléments de symétrie				Groupe de symétrie
Site adsorbant seul	C_2	C_4	$2\sigma_w$	$2\sigma_v$	C_{4v}
I	+	+	+	+	C_{4v}
II	+	-	+	-	C_{2v}
III	+	-	+	-	C_{2v}
IV	+	-	-	+	C_{2v}
V	+	-	-	+	C_{2v}
VI	-	-	-	-	C_1

Tableau 3



Orbitales moléculaires.

Champ cristallin

Figure IV-14 : Niveaux d'énergie électronique de l'ion O_2^- (82).

Känzig et Cohen (82) ont donné les valeurs théoriques suivantes du facteur g pour l'ion radical peroxyde O_2^- situé dans un environnement orthorhombique :

$$g_{xx} = g_e \left(-\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left(- \left(-\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \left(-\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + 1 \right)$$

$$g_{yy} = g_e \left(-\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left(+ \left(-\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \left(-\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - 1 \right)$$

$$g_{zz} = g_e + 2 \left(-\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} l$$

où l'axe z est l'axe internucléaire,

l'axe x est l'axe d'une orbitale atomique 2p,

g_e la valeur du facteur g pour l'électron libre,

Δ et E les énergies définies par la figure IV-14,

λ la constante de couplage spin-orbite,

et l un paramètre empirique qui tient compte de l'effet de l'environnement sur le moment orbital angulaire selon l'axe z (l = 1 pour l'ion libre).

Pour une levée de dégénérescence nulle ($\Delta=0$) on obtient d'après les relations ci-dessus $g_{xx} = g_{yy} = 0$ et $g_{zz} = 4$, alors que pour une levée de dégénérescence infinie $g_{xx} = g_e$, $g_{yy} = g_e$, et $g_{zz} = g_e$. Pour l'ion O_2^- adsorbé à la surface d'un oxyde on obtient des valeurs de g intermédiaires variant suivant la force du champ cristallin. Aussi est-il intéressant de calculer, dans notre cas, les rapports $a = \lambda/\Delta$ et $b = \lambda/E$. Les expressions précédentes s'écrivent alors :

$$g_{xx} = g_e \frac{1}{(1 + a^2)^{1/2}} + b \left(\frac{1 + a}{(1 + a^2)^{1/2}} - 1 \right)$$

$$g_{yy} = g_e \frac{1}{(1 + a^2)^{1/2}} + b \left(\frac{1 - a}{(1 + a^2)^{1/2}} + 1 \right)$$

$$g_{zz} = g_e \frac{2a}{(1 + a^2)^{1/2}}$$

En supposant $E \gg \Delta \gg \lambda$ c'est-à-dire a et $b \ll 1$, $l \approx 1$ et $(g_e + b)/2 \approx 1$ nous obtenons en limitant les développements aux termes de puissance 2 :

$$g_{xx} = g_e - a^2 (g_e + b)/2 + ab \approx g_e - a^2 + ab \quad (1)$$

$$g_{yy} = g_e - a^2 (g_e + b)/2 + 2b - ab \approx g_e - a^2 + 2b - ab \quad (2)$$

$$g_{zz} = g_e + 2a \quad (3)$$

Ces résultats sont en accord avec les valeurs du facteur g des triplets pour les valeurs suivantes de g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} :

	Triplet I	Triplet II
$g_{xx} = g_3 =$	$2,0028 \pm 0,0005$	$= 2,0028 \pm 0,0005$
$g_{yy} = g_2 =$	$2,0088 \pm 0,0005$	$= 2,0088 \pm 0,0005$
$g_{zz} = g_1 =$	$2,0197 \pm 0,001$	$= 2,0237 \pm 0,001$

On obtient à partir de (3) et (2) :

$a = 0,0087$ et $b = 0,0033$ pour le triplet I
 $a = 0,0107$ et $b = 0,0033$ pour le triplet II

Ces valeurs associées à l'expression (1) donnent pour $\Delta g_{xx} = g_{xx} - g_e$ la valeur $- 0,00005$ pour le triplet I et $- 0,00008$ pour le triplet II, alors que la valeur observée est égale à $0,0005$ dans les deux cas. Cette faible différence, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale, montre que les relations proposées par Känzig et Cohen sont en accord avec nos valeurs expérimentales.

Dans le tableau 4 les valeurs de Δ et E sont comparées à celles obtenues par d'autres auteurs pour différents solides. Kasai⁽⁸³⁾ puis Maschenko et coll.⁽⁷⁶⁾ montrent que Δ ou l'anisotropie $\Delta g_{zz} = g_{zz} - g_e$ du facteur g du radical O_2^- adsorbé à la surface de solides est inversement proportionnelle à la charge du cation auquel est lié l'ion O_2^- . Plus récemment Védrine et coll.⁽⁸⁴⁾ relie la levée de dégénérescence Δ des niveaux $2p\pi g$ par le champ cristallin à la valence du cation. Si ce lien semble justifié dans le cas des zéolites où l'environnement du cation introduit est le même, il apparaît que la considération de la seule charge du cation n'est qu'une approximation quand la nature du solide diffère. Ce facteur n'est que le premier terme qui intervient dans l'expression du champ cristallin qui tient compte, en outre, de l'environnement créé par les ions O^{2-} . Ceci explique, en particulier, la différence observée pour la valeur de Δ dans le cas des ions O_2^- créés à la surface de l'anatase et du rutile (solide A) où le réseau des ions O^{2-} n'est pas identique. On observe de même, de gros écarts quand l'ion O_2^- est formé dans la masse ou à la surface du solide.

Si la valeur de Δ varie beaucoup en fonction de la valence du cation, il semble que les écarts de E soient plus faibles, ce qui montre que le champ cristallin perturbe surtout les couches électroniques externes.

Solide	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	Valence du cation	Δ (eV)	E (eV)	Références
O_2^- créé dans KCl chauffé dans O_2	1,9512	1,9551	2,4359	1	0,06	5,6	[82]
Zéolithe NaY+ O_2 irradiée aux rayons γ	2,0016	2,0066	2,113	1	0,25*	3,7	
Zéolithe BaY+ O_2 irradiée aux rayons γ	2,0046	2,0090	2,057	2	0,51*	3,7	[83]
O_2^- adsorbé sur ZnO réduit sous vide	2,0020	2,0082	2,051	2	0,57*	4,7	[66]
O_2^- créé sur ZnO irradié sous vide par les rayons γ	2,0023	2,0088	2,044	2	0,68	4,1	[70]
O_2^- adsorbé sur MgO irradié aux U.V.	2,0011	2,0073	2,077	2	0,40	4,4	[66]
O_2^- créé sur silice alumine irradié aux rayons γ	2,0022	2,0068	2,024	4	1,27*	6,3	[84]
O_2^- adsorbé sur SnO_2 réduit sous vide	2,0036	2,0086	2,027	4	1,14*	4,4	[67]
O_2^- adsorbé sur TiO_2 réduit sous H_2	2,003	2,010	2,022	4	1,41	3,6	[32]
O_2^- adsorbé sur TiO_2 réduit sous vide	2,003	2,009	2,024	4	1,28*	4,1	[48]
O_2^- adsorbé sur TiO_2 réduit sous vide	2,002	2,0106	2,0216	4	1,44	3,3	[27]
O_2^- adsorbé sur TiO_2 réduit sous vide (Triplet II)	2,0028	2,0088	2,0237	4	1,31*	4,2	nos résultats
O_2^- adsorbé sur TiO_2 réduit sous vide (Triplet I)	2,0028	2,0088	2,0197	4	1,61	4,2	nos résultats
O_2^- adsorbé sur MoO_3 déposé sur SiO_2 et réduit sous vide	2,0046	2,0098	2,017	6	1,87*	3,7	[85]

Tableau 4

En prenant $\Delta = 0,30$ eV dans le cas d'un cation de valence 1, l'astérisque indique les valeurs Δ proportionnelles à la valence du cation avec une précision inférieure à 10 % environ.

2°) L'espèce O^-

Cette espèce étant présente pour une haute température de traitement préalable de TiO_2 , nous prendrons comme site adsorbant l'ion Ti^{3+} appartenant au réseau du rutil. On obtient dans ce cas une symétrie C_{4v} qui conduit à deux valeurs du facteur g.

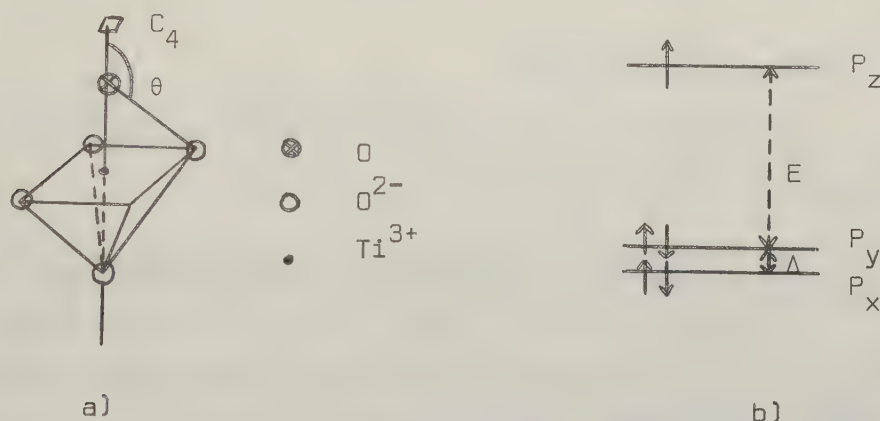


Figure IV-15

Dans le cas d'un ion O^- placé dans une symétrie orthorhombique, les expressions théoriques du facteur g sont les suivantes : (86)

$$g_{xx} = g_e - \frac{2\lambda}{E}$$

$$g_{yy} = g_e - \frac{2\lambda}{E+\Delta}$$

$$g_{zz} = g_e$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite de l'oxygène et E et Δ les énergies définies sur la figure IV-15b. Mischenkin et coll. (76) trouvent des expressions semblables dans le cas de O^- quand l'angle θ est inférieur à 150° , θ étant l'angle entre l'axe C_4 et la droite joignant l'ion O^- et un ion O^{2-} du plan de la base de la pyramide (figure IV-15a).

Cependant si $\Delta \ll E$ on peut écrire :

$$g_{xx} = g_{yy} = g_e - \frac{2\lambda}{E}$$

$$g_{zz} = g_e$$

La valeur λ étant négative, on trouve donc 2 valeurs du facteur g supérieures à la valeur de l'électron libre. On obtient dans notre cas :

$$g_{xx} = 2,0096 = 2,0023 - \frac{2\lambda}{E}$$

$$g_{zz} = 2,0020 \approx g_e$$

Le calcul donne $E = 3,84$ eV, valeur comparable à celle obtenue par Mischenkin et coll. ⁽⁷⁶⁾ qui trouvent 4eV.

3°) Retour sur la symétrie de l'environnement des ions Ti^{3+}

La construction des modèles d'adsorption des formes O_2^- suppose que les ions Ti^{3+} ne sont pas en position interstitielle, mais sont situés en position réticulaire près de lacunes d'oxygène.

La molécule d'oxygène peut s'approcher alors suffisamment près du site adsorbant pour que le transfert de l'électron 3d de l'ion Ti^{3+} à la molécule O_2 soit possible.

Dans le cas d'un ion Ti^{3+} placé dans un site interstitiel, ce transfert est peu probable. La figure IV-16 représente le passage d'un ion Ti^{3+} dans le réseau de l'anatase d'une position réticulaire à une position interstitielle. On constate que la molécule d'oxygène si elle s'adsorbe parallèlement au plan (001) (on a alors une symétrie C_{2v} ou plus basse) ne peut s'approcher de l'ion Ti^{3+} interstitiel de plus de $(-\frac{c}{4} + x)$ Å, x étant la distance entre la molécule O_2 et l'ion O^{2-} axial le plus proche.

Dans le cas d'un ion Ti^{3+} réticulaire cette distance n'est que x Å. De plus l'ion Ti^{3+} interstitiel est stabilisé dans l'octaèdre et réagit difficilement. C'est ce qui a été observé par Chester ⁽⁴¹⁾. Les centres A, qu'il décèle et qu'il attribue aux ions Ti^{3+} interstitiels, ne disparaissent pas après une oxydation partielle.

C'est pourquoi la possibilité de la formation d'ions Ti^{3+} interstitiels, après réduction sous vide, semble peu vraisemblable. Cette remarque est également valable pour le réseau du rutile.

II. ADSORPTION DE GAZ SULFUREUX.

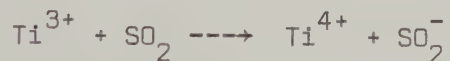
L'adsorption de gaz sulfureux a été effectuée à température ambiante sur des échantillons du solide A réduits sous vide à différentes températures. La pression de SO_2 est d'une dizaine de torr. On observe à -190°C des signaux anisotropes (figure IV-17) dont les valeurs du facteur g sont les suivantes :

- échantillon réduit à 300°C	$g_{//} = 2,0101$
	$g_{\perp} = 2,0022$
- échantillon réduit à 700°C	$g_{//} = 2,0083$
	$g_{\perp} = 2,0016$

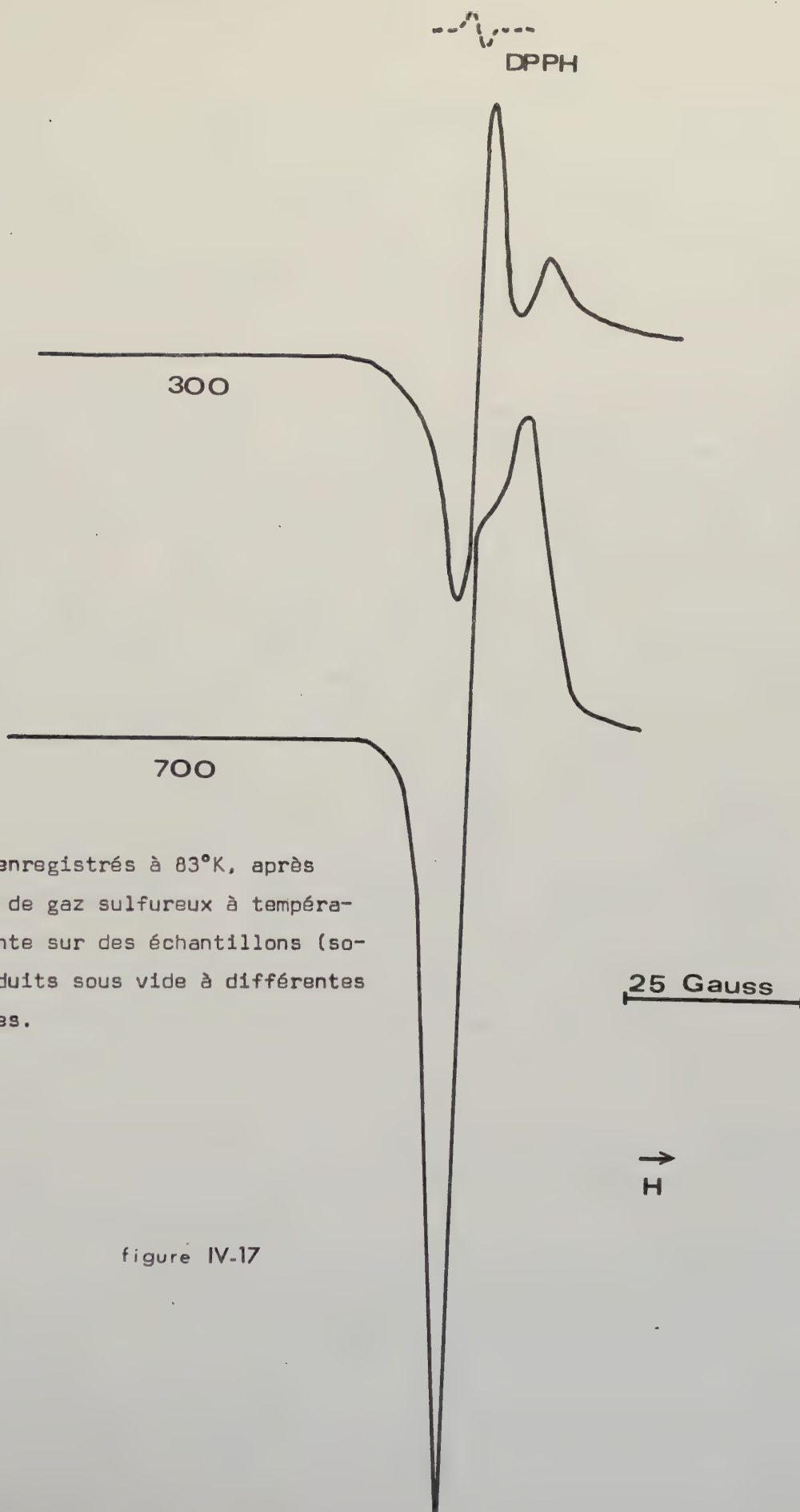
Des signaux semblables ont été observés, dans le cas de TiO_2 , ZnO (87) et SnO_2 (67), par adsorption de gaz sulfureux et attribués aux radicaux SO_2^- .

Dans tous les cas, les valeurs du facteur g sont proches de celles obtenues pour l'ion radical SO_2^- observé dans $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ irradié ($g_1 = 2,0102$, $g_2 = 2,0057$, $g_3 = 2,0014$) (88).

Après adsorption, on observe à -190°C une disparition ou une diminution de l'intensité des raies des ions Ti^{3+} , suivant que les échantillons ont été réduits à basse ou haute température, ce qui confirme que les ions Ti^{3+} sont créés plus profondément dans le solide quand la température de réduction augmente. Ces radicaux sont produits de la manière suivante :



Cependant, il ne nous a pas été possible de déceler deux types d'ions SO_2^- , comme dans le cas de l'adsorption d'oxygène.



Spectres, enregistrés à 83°K, après
adsorption de gaz sulfureux à tempéra-
ture ambiante sur des échantillons (so-
lide A) réduits sous vide à différentes
températures.

figure IV-17

CHAPITRE V

ETUDE DES REACTIONS DE TRANSFERT DE CHARGE

La formation, par chimisorption, d'espèces de l'oxygène chargées négativement n'est possible à la surface de solides isolants que s'ils sont préalablement irradiés ou dopés. Par contre, elle est possible sur des solides semiconducteurs de type n tels que les oxydes partiellement réduits de titane ^(48, 70), de zinc ⁽⁶⁵⁾ ou d'étain ⁽⁶⁷⁾. Cette différence de comportement peut avoir deux origines : les sites mis en jeu n'ont pas la même nature, ou, alors, l'oxygène à cause de son affinité électronique relativement faible ne peut, en présence de solides isolants, arracher une charge de la surface du solide. Cette seconde hypothèse semble vérifiée par certains travaux effectués avec des composés organiques possédant une affinité électronique élevée, tels que le tétracyanoéthylène (TCNE) ou le trinitrobenzène (TNB). Dans ce cas, leur adsorption sur des catalyseurs isolants, comme Al_2O_3 ⁽³⁷⁾ ou MgO ⁽⁸⁹⁾, engendre des radicaux négatifs par transfert total d'un électron de la surface du solide à la molécule organique.

Un transfert d'électron en sens inverse est observé dans le cas des alumines ⁽⁹⁰⁾ si l'adsorption concerne des molécules organiques donneurs d'électron (phénothiazine, pérylène) caractérisées par leur potentiel d'ionisation.

L'étude par RPE de telles réactions de "transfert de charge" donnant des complexes paramagnétiques a conduit à de nombreux résultats sur la connaissance des solides.

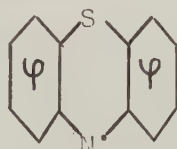
Le but de cette étude est donc de déterminer, par adsorption de molécules organiques, la nature des sites du bioxyde de titane (solide A) responsables de la formation de complexes de transfert de charge.

I. ADSORPTION DE MOLECULES DONNEURS D'ELECTRON.

L'adsorption de phénothiazine ou de pérylène à la surface d'un échantillon de bioxyde de titane réduit sous vide à 500°C ne fait pas varier la couleur du solide et ne conduit à aucun signal RPE. On peut conclure que le solide réduit ne possède pas de caractère accepteur vis-à-vis de ces molécules.

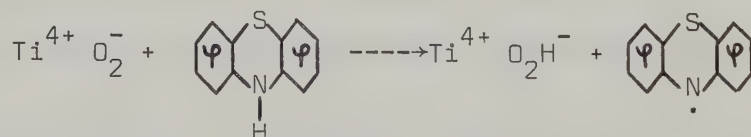
On peut cependant observer un signal RPE, si l'on effectue une adsorption d'oxygène sur le solide préalablement à celle de ces composés.

Dans le cas de la phénothiazine, on observe un spectre à 3 composantes (figure V-1) dû au radical:



On a en effet un couplage de l'électron avec l'atome d'azote de spin nucléaire égal à 1. Dans le cas d'une meilleure résolution du spectre on obtient alors un grand nombre de raies supplémentaires qui correspondent à une délocalisation de l'électron sur les noyaux d'hydrogène voisins (figure V-2). La production du radical précédent se fait suivant le processus suivant :

- élimination d'oxygène : $O^{2-} \longrightarrow \square + 2e^- + \frac{1}{2} O_2(g)$
- réduction : $Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$
- adsorption d' O_2 : $Ti^{3+} + O_2 \longrightarrow Ti^{4+} O_2^-$
- adsorption de phénothiazine :



Le même phénomène est observé dans le cas de la diphenylamine, qui est également un inhibiteur des réactions radicalaires d'oxydation. On obtient, suivant les conditions expérimentales, soit un spectre à trois raies dues au couplage de l'électron avec le noyau d'azote (figure V-3) soit une structure hyperfine provenant de l'interaction de l'électron avec les noyaux d'azote et d'hydrogène (figure IV-5). Le radical $\Psi_2N^\cdot$ se forme suivant un processus équivalent au précédent et son spectre a pu être calculé théoriquement à l'aide du simulateur JEOL (JRA-1). Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu en prenant les constantes hyperfines suivantes :

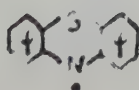


10 Gauss

→
H

figure V.1

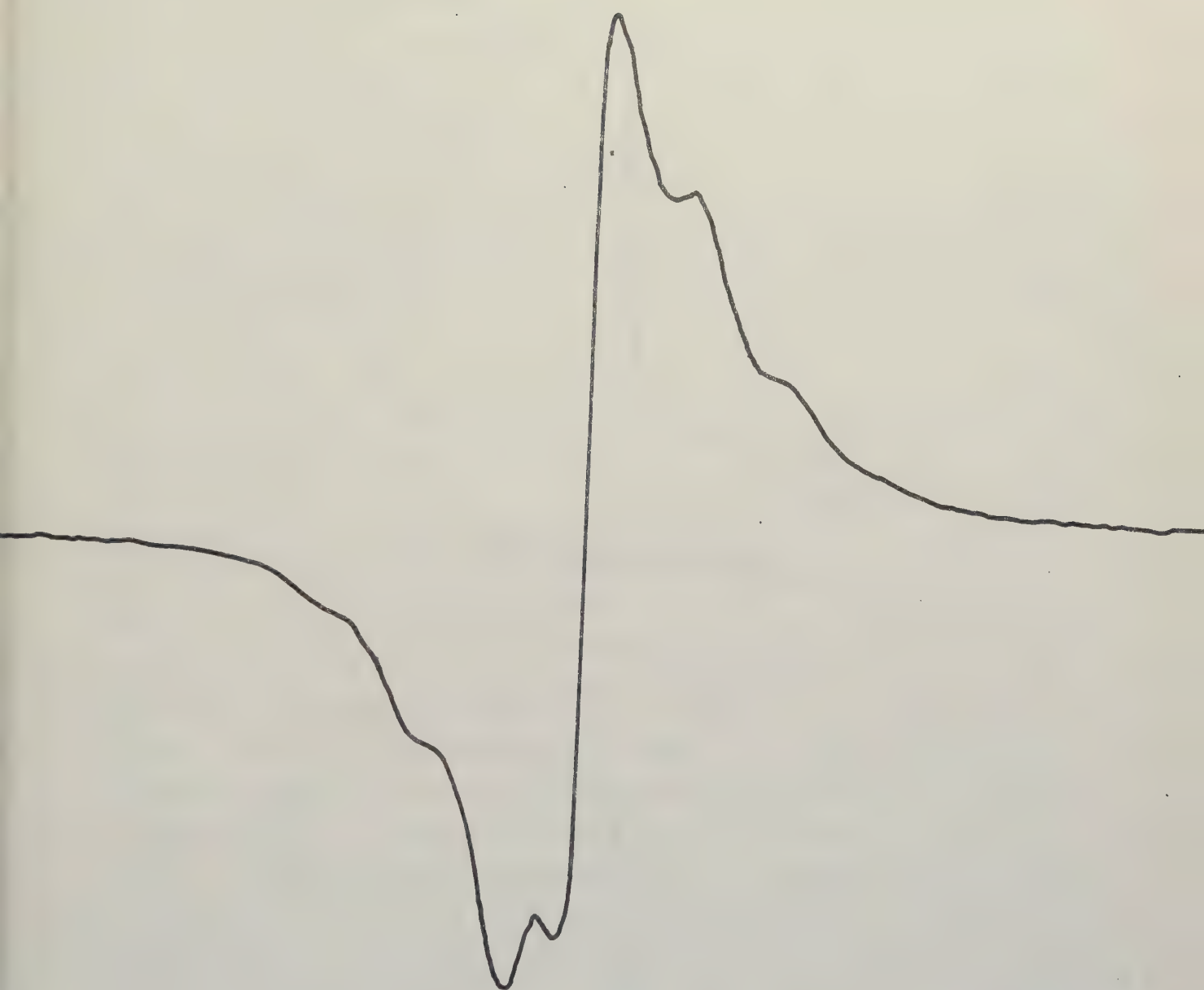
Spectre du radical



Spectre de la figure V-1 possédant une
meilleure résolution.



figure V.2



10 Gauss

figure V.4

→
H

Spectre du radical $(TCNE)^{\cdot -}$.

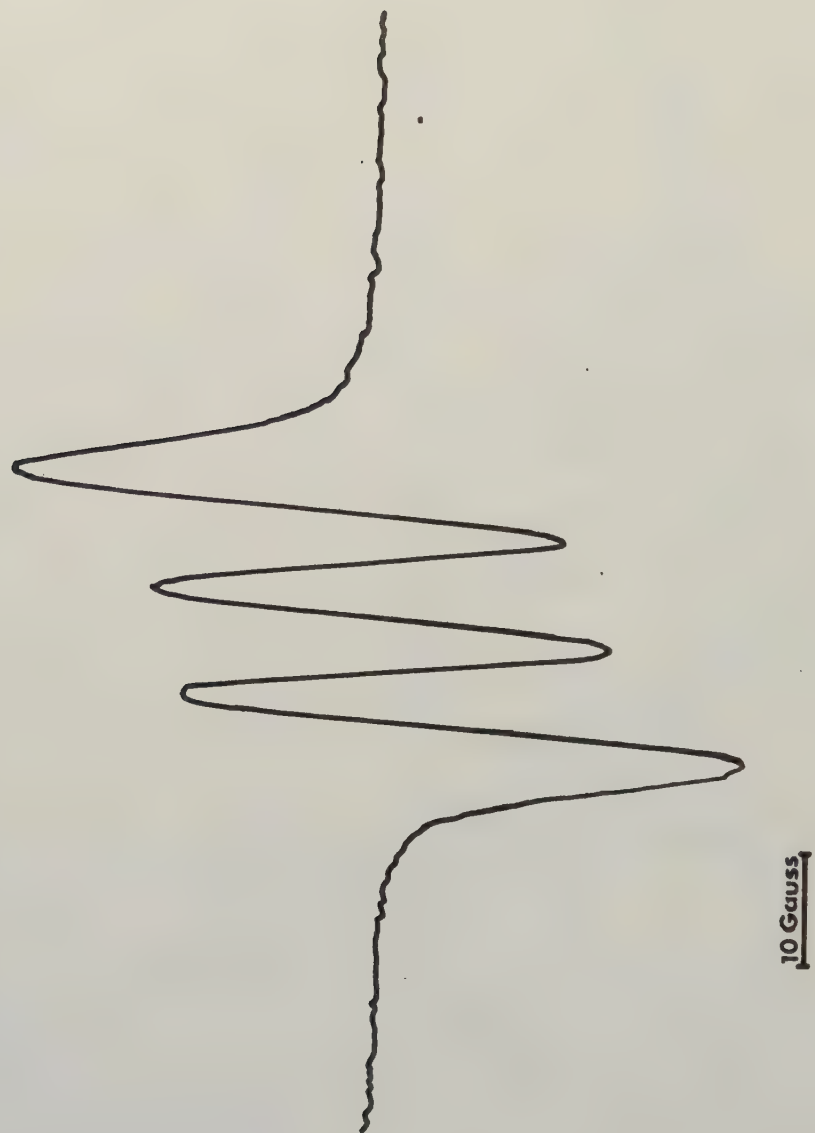


figure V.3

Spectre du radical $\text{Y}_2\text{N}^\bullet$

$$a_N = 9,33 \text{ gauss}$$

$$a_{H(o-p)} = 1,66 \text{ gauss}$$

$$a_{H(m)} = 0,83 \text{ gauss}$$

et une largeur de raie égale à 0,450 gauss.

La relation de Mc Connel ⁽⁹¹⁾ : $a_r = Q \cdot \rho_r$ permet le calcul des densités électroniques ρ_r sur les atomes r à partir des constantes a_r . La constante Q représente l'étendue du spectre égale, dans notre cas, à 31,6 gauss. On obtient alors :

$$\rho_N = 0,295$$

$$\rho_{H(o-p)} = 0,0525$$

$$\rho_{H(m)} = 0,0262$$

II. ADSORPTION DE MOLECULES ACCEPTEURS D'ELECTRON.

Lorsqu'un échantillon TiO_2 , réduit sous vide à 300°C, est mis en contact avec une solution benzénique de TCNE, on constate que le solide prend une coloration brune foncée due à la formation du radical négatif $(TCNE)^{\cdot -}$ provenant du transfert d'un électron de la surface du solide à la molécule adsorbée. Le spectre RPE, représenté sur la figure V-4, est constitué par une raie unique présentant quelques épauléments.

Dans le cas de l'adsorption de TNB, on obtient un spectre mieux résolu constitué par trois raies principales (figure V-5). La raie centrale comporte en outre une structure hyperfine formée de cinq composantes alors que les raies satellites n'en comprennent que 3, les 2 autres étant perdues dans le bruit de fond. Tous les radicaux sont stables pendant plusieurs jours et ne sont pas détruits si le solide est mis en contact avec l'air.

1°) Analyse des spectres de TNB adsorbé

a) Théorie

L'hamiltonien qui décrit un tel type de radical s'écrit de manière générale :

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S + \mathcal{H}_h$$

Le 1er terme correspond à l'énergie électronique Zeeman et le second à l'énergie d'interaction hyperfine, qui exprime que les moments magnétiques créés par les noyaux s'additionnent au champ magnétique extérieur de résonance H_0 . Ce dernier terme se décompose en deux :

i) si l'électron gravite dans une orbitale s, sa probabilité de présence sur le noyau n'est pas nulle. L'interaction purement quantique du noyau sur l'électron est appelée hyperfine isotrope, car l'orbitale ne possède pas d'axe de symétrie privilégié. Le terme correspondant s'écrit ⁽⁹²⁾ :

$$\mathcal{H}_i = I.A.S. = \sum_i S_i A_{ij} I_j \quad (1)$$

où A, tenseur de même nature que $\underline{g}$, s'exprime par :

$$A = -\frac{8\pi}{3} g g_N \beta_N \delta(r)$$

avec I : moment cinétique du noyau considéré,

g, g_N : facteur g pour l'électron et le noyau considéré,

β, β_N : magnéton de Bohr électronique et nucléaire,

$\delta(r)$: fonction de Dirac.

Dans cette expression $g \approx 2$ (radicaux organiques), β et β_N sont des constantes. A est donc proportionnel à g_N qui varie suivant le noyau considéré et à $\delta(r)$ qui est la probabilité de présence $|\psi(0)|^2$ de l'électron sur le noyau. On obtient finalement :

$$A(\text{gauss}) = 42,4 g_N |\psi(0)|^2$$

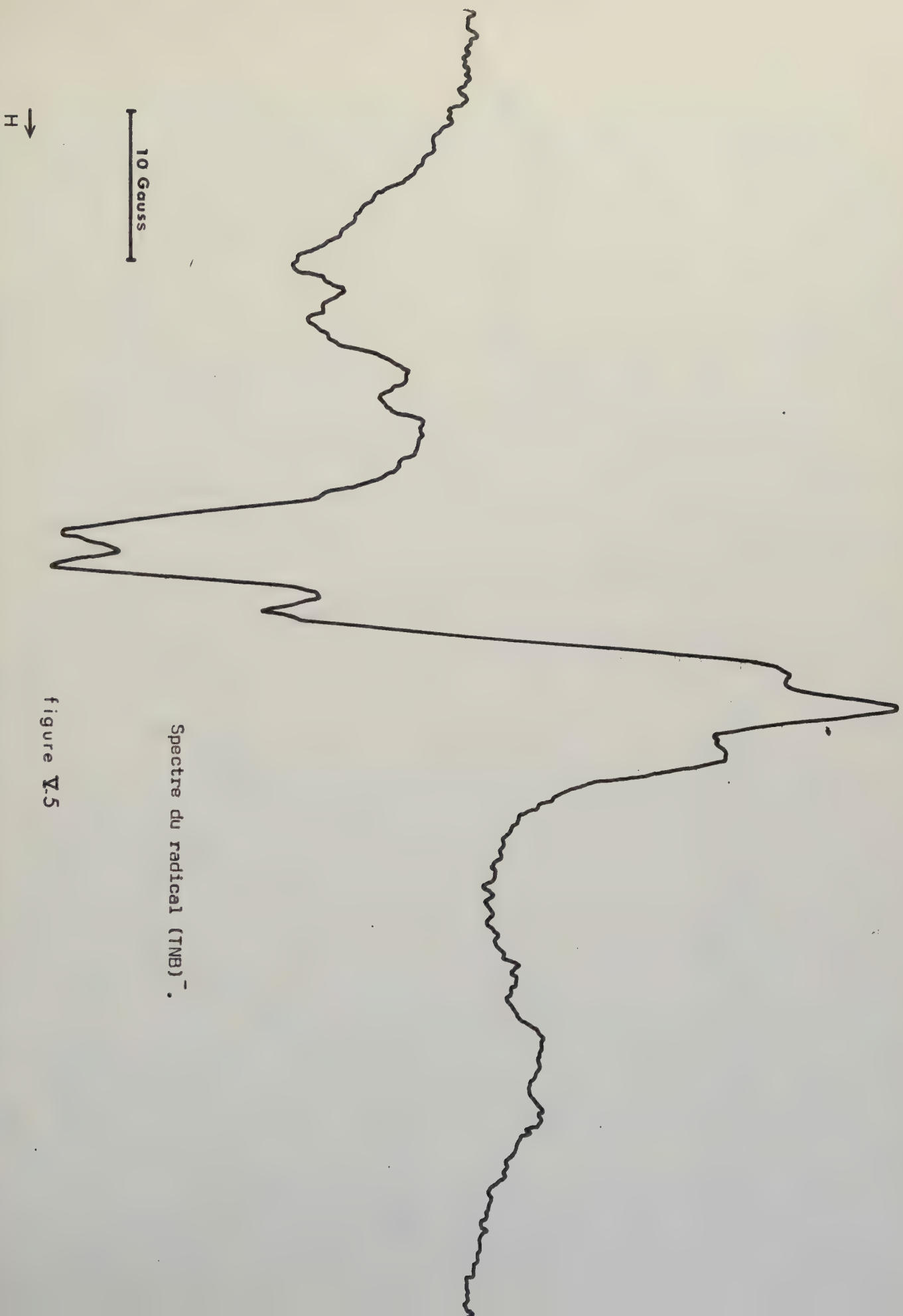
ii) si l'électron gravite dans une orbitale p, sa probabilité de présence sur le noyau est nulle. L'interaction du noyau sur l'électron, de type dipolaire, est appelée hyperfine anisotrope, car l'orbitale p possède un axe de symétrie. Le terme correspondant s'écrit ⁽⁹²⁾ :

$$\mathcal{H}_a = g g_N \beta \beta_N \left(-\frac{\underline{S} \cdot \underline{I}}{r^3} - \frac{3(\underline{S} \cdot \underline{r})(\underline{I} \cdot \underline{r})}{r^5} \right)$$

que l'on peut écrire au 1er ordre :

$$\mathcal{H}_a = g g_N \beta \beta_N \left(-\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) I_z S_z$$

où θ est l'angle que fait le champ magnétique avec le rayon vecteur r qui joint l'électron au noyau.



Spectre du radical $(\text{TNB})^-$.

figure V.5

Spectre du radical $(\text{TNB})^{\cdot -}$, possédant une réduction inférieure à celle du spectre de la figure V-5.

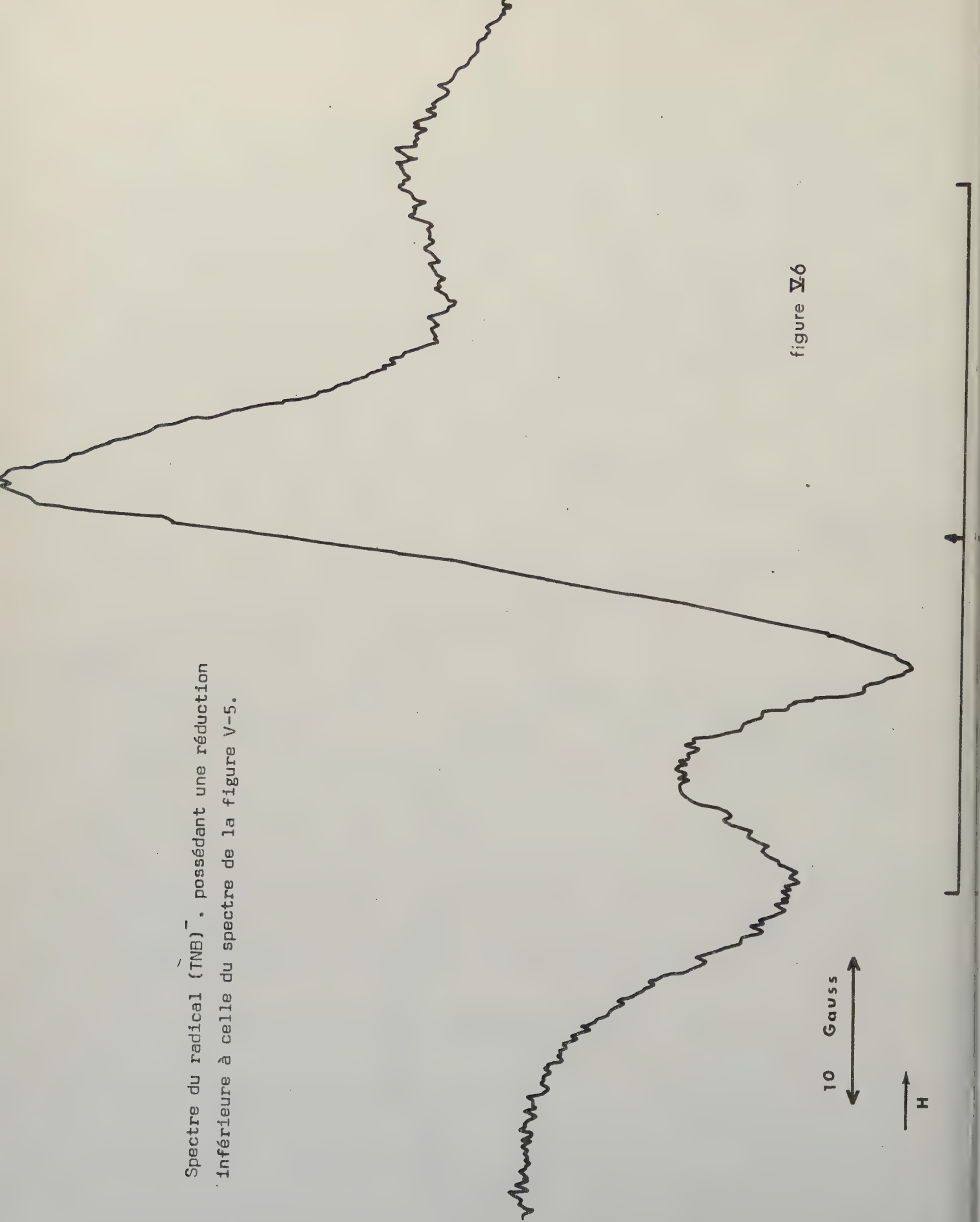


figure V6

Pour utiliser ce terme dans l'hamiltonien il faut prendre sa moyenne sur toute la fonction d'onde spatiale de l'électron célibataire. Pour un noyau déterminé il s'écrit :

$$\mathcal{H}_a = K < \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} >$$

θ est alors l'angle que fait l'axe de l'orbitale p avec le champ magnétique. Cette moyenne est nulle dans le cas d'une orbitale s où l'angle θ peut prendre toutes les valeurs.

Pour une orbitale p donnée, fixe (dans un monocristal), cette moyenne n'est pas nulle. Dans le cas d'une solution où l'orbitale p peut prendre toutes les directions, l'interaction hyperfine anisotrope est alors nulle car la réorientation de l'orbitale p se fait avec une fréquence supérieure à la largeur de la raie (exprimée en fréquence). Par contre, si l'on diminue la mobilité des orbitales en augmentant la viscosité du milieu, la valeur moyenne de ce terme n'est plus nulle. C'est ainsi qu'il prend une grande importance dans le cas des molécules adsorbées qui possèdent certaines orientations privilégiées.

b) Discussion

Le spectre de la figure V-6 montre que la structure hyperfine à trois raies est vraisemblablement due à l'interaction isotrope de l'électron célibataire avec le noyau d'azote de spin nucléaire $I = 1$, les trois correspondant à $I_z = -1, 0, +1$.

Bien que l'électron se trouve dans une orbitale 2p de l'azote, cette interaction n'est pas nulle. En effet l'orbitale 2p est légèrement déformée du fait de la polarisation des couches électroniques internes provenant de la présence de l'électron célibataire.

Chaque raie est ensuite élargie de manière différente. La relation (2) montre que l'élargissement produit par l'interaction hyperfine anisotrope est proportionnel, pour un noyau donné, aux valeurs des composantes I_z . En conséquence, seule la raie centrale correspondant à $I_z = 0$ n'est pas élargie.

Il est possible de calculer approximativement, dans notre cas, les constantes hyperfines isotropes et anisotropes. En effet, pour une symétrie axiale, (par exemple un électron délocalisé dans une orbitale 2p

de l'azote), le terme hyperfin observé α est donné par la relation (93) :

$$\alpha^2 = (A^2 + 2 A B (3 \cos^2 \theta - 1) + B^2 (3 \cos^2 \theta + 1)), \quad (3)$$

où A est l'interaction isotrope, B l'interaction anisotrope et θ l'angle que fait l'axe de l'orbitale 2p avec le champ magnétique. On retrouve, à l'aide de cette relation, que, pour les solutions où la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ est égale à $\frac{1}{3}$, le terme hyperfin observé α est égal au terme hyperfin isotrope seulement.

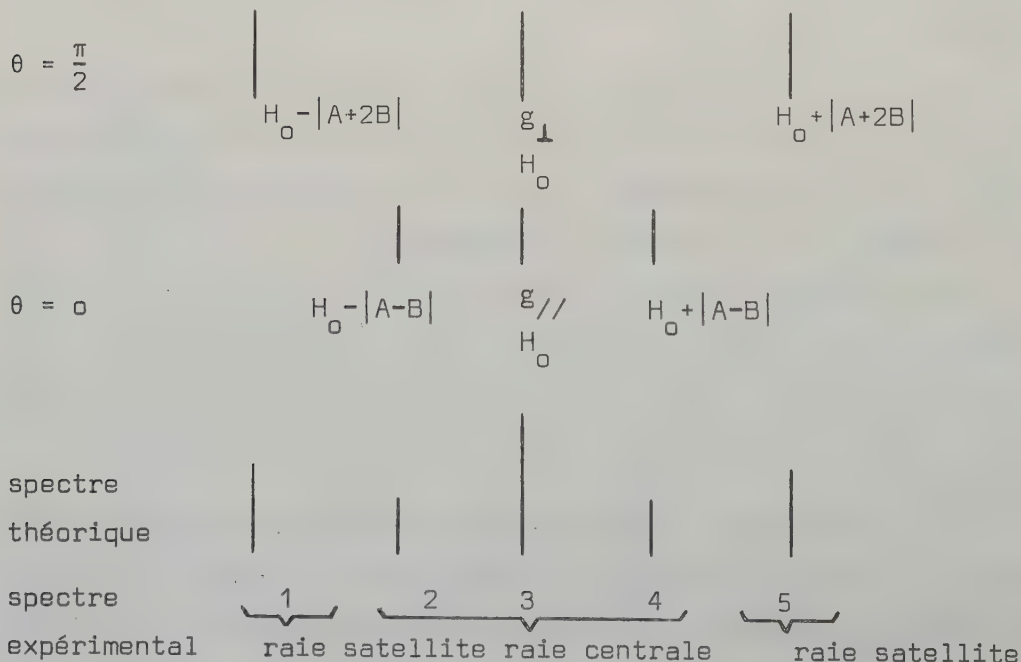
On a vu (chapitre I) que dans le cas d'un spectre de poudre la probabilité des molécules de faire un angle θ avec le champ magnétique diminue quand on passe de $\theta = \frac{\pi}{2}$ à $\theta = 0$. Ces deux valeurs sont caractéristiques puisqu'elles permettent la mesure de $g_{\perp}$ et $g_{//}$. De la même manière on observe des interactions hyperfines caractéristiques pour les valeurs $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$. On a alors grâce à la relation (3) :

pour $\theta = 0$, $\alpha = |A + 2B|$

pour $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\alpha = |A - B|$

La résonance se produit pour les valeurs du champ H_0 , $H_0 \pm |A+2B|$ et H_0 , $H_0 \pm |A-B|$.

Comme dans le cas des poudres, les raies correspondant à $\theta = \frac{\pi}{2}$ sont plus intenses que celles correspondant à $\theta = 0$. C'est pourquoi le spectre théorique doit contenir cinq maximums d'intensité provenant de la superposition des spectres, correspondant aux valeurs de θ comprises entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, représentés ci-après :



La distance entre les deux extrêmes est égale à $2 |A+2B|$. La mesure de l'écart $2 |A-B|$ entre les raies 2 et 4 n'est possible que si la largeur de la raie centrale est inférieure à $2 |A-B|$. Comme, dans la plupart de nos spectres, on n'observe que trois raies, la valeur de $2 |A-B|$ est inférieure ou égale à la largeur de la raie centrale. Les résultats obtenus pour un échantillon calciné à 600°C sont :

$$A \leq 11,5 \text{ gauss et } B \geq 6 \text{ gauss.}$$

Ces valeurs peuvent être utilisées pour estimer les caractères s et p de l'orbitale de l'électron non apparié puisque l'on a ⁽⁹⁴⁾ :

$$A_N = a_{2s}^2 \left(\frac{8}{3} g \beta \gamma \right) |\psi(o)|^2 = a_{2s}^2 A_o$$

$$B_N = a_{2p}^2 \left(\frac{2}{5} - \frac{g\beta\gamma}{h} \right) \langle r^{-3} \rangle_{2p} = a_{2p}^2 B_o,$$

où a_{2s}^2 et a_{2p}^2 sont les populations des orbitales 2s et 2p. Les valeurs théoriques de $|\psi(o)|^2$ et $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ ont été déjà calculées à l'aide de fonctions d'onde convenables ⁽⁹⁴⁾ et conduisent à $A_o = 550$ gauss et $B_o = 17,2$ gauss pour l'atome d'azote. On obtient les résultats suivants, qui sont comparés à ceux obtenus dans le cas de MgO ⁽⁸⁹⁾.

Température de traitement sous vide	Solide	a_{2s}^2	a_{2p}^2	a_{2p}^2/a_{2s}^2
1000°C	MgO	0,018	0,378	21
600°C	TiO ₂	0,021	0,349	17

On constate que l'électron possède une probabilité de présence non négligeable sur le noyau de l'azote, ce qui conduit à l'interaction isotrope, mais que l'interaction anisotrope est néanmoins prépondérante.

Nous avons ainsi identifié le radical négatif (TNB)⁻ adsorbé sur un échantillon de bioxyde de titane réduit à une température supérieure à 400°C environ. Dans ce cas, le spectre est interprété par l'interaction de l'électron célibataire avec un seul noyau d'azote.

On constate, de plus, que la distance entre la raie centrale et les raies satellites 1 et 5 n'est pas identique et que la raie centrale n'est pas symétrique. Pour interpréter ce phénomène, il faut admettre que $g_{\perp} > g_{\parallel}$,

ce qui a pour effet de rapprocher l'aile à champ faible vers la raie centrale et d'en éloigner l'aile à champ élevé. Ce glissement du spectre pour $\theta = -\frac{\pi}{2}$ vers les champs élevés par rapport au spectre correspondant à $\theta = 0$ entraîne une augmentation de l'intensité de l'aile 5. Ceci apparaît nettement sur le spectre de la figure V-6 dont le tableau suivant résume les principales caractéristiques :

$g_{\perp}$	$g_{//}$	$\alpha_{N_{\perp}}$ (gauss)	$\alpha_{N_{//}}$ (gauss)
2,006	<2,006	23,5	<5,5

Si l'échantillon est réduit à une température inférieure à 400°C environ le spectre du radical (TNB) $\cdot$ est différent (figure V-5). On observe, en particulier, une structure hyperfine à cinq composantes dans la raie centrale et une structure à trois composantes dans les raies satellites, provenant vraisemblablement d'un quintuplet mal résolu. Ce spectre est interprété en supposant que l'électron est en interaction avec les trois noyaux d'azote (figure V-7). L'interaction avec l'un des noyaux d'azote est prépondérante alors qu'avec les deux autres elle est plus faible. On obtient approximativement pour la composante perpendiculaire :

$$\alpha_{N_2} \approx \alpha_{N_3} = 3,7 \text{ gauss}$$

et $\alpha_{N_1} \approx 30 \text{ gauss}$

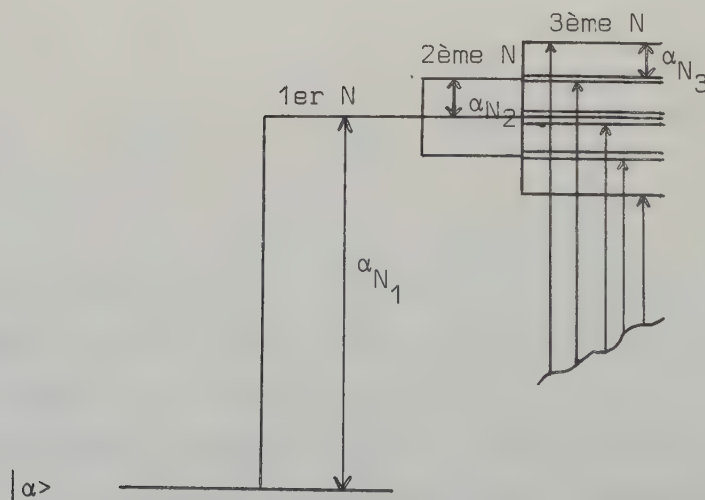


Figure V-7

Cette structure hyperfine supplémentaire indique que l'électron célibataire est délocalisé sur toute la molécule de trinitrobenzène et peut renseigner sur la force des sites adsorbants. En effet, il a été montré que le radical $(\text{TNB})\cdot^-$ obtenu électrolytiquement ⁽⁹⁵⁾ possède une structure hyperfine bien résolue due au couplage identique de l'électron avec les trois noyaux d'azote des groupes NO_2 . La création d'une dissymétrie par addition d'ions alcalinoterreux dans la solution électrolytique entraîne une localisation de l'électron sur un seul groupe NO_2 ce qui modifie la structure hyperfine. Dans le cas d'une température de traitement supérieure à 400°C , le spectre montre qu'un seul noyau d'azote est concerné et que le radical correspondant est fortement adsorbé sur la surface du TiO_2 . Il se forme une paire d'ions stable avec le site adsorbant donneur : $\text{D}^+ (\text{TNB})\cdot^-$.

Dans le cas d'une température de traitement inférieure à 400°C l'électron se localise légèrement sur les 2 autres atomes d'azote ce qui prouve que le radical est moins fortement adsorbé sur la surface. On peut donc proposer le schéma suivant d'adsorption en fonction de l'augmentation de la température du traitement thermique :

Milieu	Complexe	Etat	Spectre RPE
Solution	$(\text{TNB})\cdot^-$	libre	Structure hyperfine due au couplage identique de l'électron avec les 3 noyaux d'azote des groupes NO_2 .
Solide traité à basse température	$\text{D}^+ \dots (\text{TNB})\cdot^-$	faiblement adsorbé	Structure hyperfine due à la localisation préférentielle de l'électron sur un groupe NO_2 et plus faible sur les deux autres groupes NO_2 .
Solide traité à haute température	$\text{D}^+ \text{---} (\text{TNB})\cdot^-$	fortement adsorbé	Structure hyperfine due à l'interaction de l'électron avec un seul noyau d'azote.

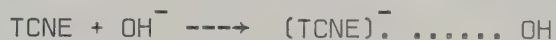
Pour expliquer ces résultats, il faut supposer que le site donneur est soit plus actif, soit change de nature quand la température de traitement thermique augmente. Ces deux hypothèses sont, en fait, vérifiées quand on étudie l'évolution de la concentration en radicaux en fonction de la température de traitement préalable.

2°) Variation de la concentration en radicaux (TCNE) $\cdot^-$ formés sur la surface de TiO_2 en fonction de la température d'activation du solide.

La figure V-8 représente l'évolution de la concentration en radicaux (TCNE) $\cdot^-$ adsorbés sur des échantillons activés en présence d'oxygène à différentes températures.

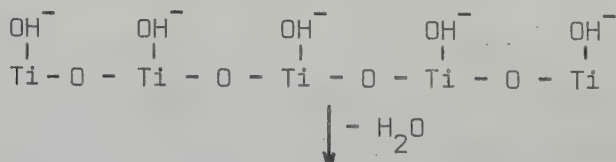
On constate que la concentration en radicaux croît d'abord lorsque la température de traitement thermique augmente. Un premier maximum est atteint pour une température de 250°C environ. Après une décroissance dans un intervalle limité de température, un deuxième maximum est atteint pour une température de traitement de 500°C environ. Nous pouvons interpréter l'évolution de la concentration en radicaux en nous basant sur les spectres infra-rouges obtenus dans le cas de notre solide ⁽⁹⁶⁾. Ceux-ci montrent que les molécules d'eau sont éliminées si le solide est chauffé à 250°C environ. A cette température seuls les groupes OH existent à la surface du solide. A 350°C environ le produit est complètement déshydroxylé ce qui est en accord avec la courbe thermogravimétrique qui montre qu'à 350°C environ le poids de l'échantillon ne varie plus. Rappelons que, dans le cas des alumines chauffées sous vide ⁽³⁷⁾, les sites actifs dans les réactions de transfert de charge avec le TCNE sont les groupes OH $^-$ pour les basses températures de traitement et les groupes AlO $^-$ pour les températures plus élevées. Par contre dans le cas de MgO chauffé sous vide à 1000°C les sites sont les ions O $^{2-}$ présentant un degré anormal de coordination ⁽⁸⁹⁾. On peut alors expliquer ainsi la variation de concentration en radicaux pour TiO_2 :

- à basse température, l'eau moléculaire s'élimine et fait apparaître des groupes OH donneurs d'électrons capables de réagir avec le TCNE :



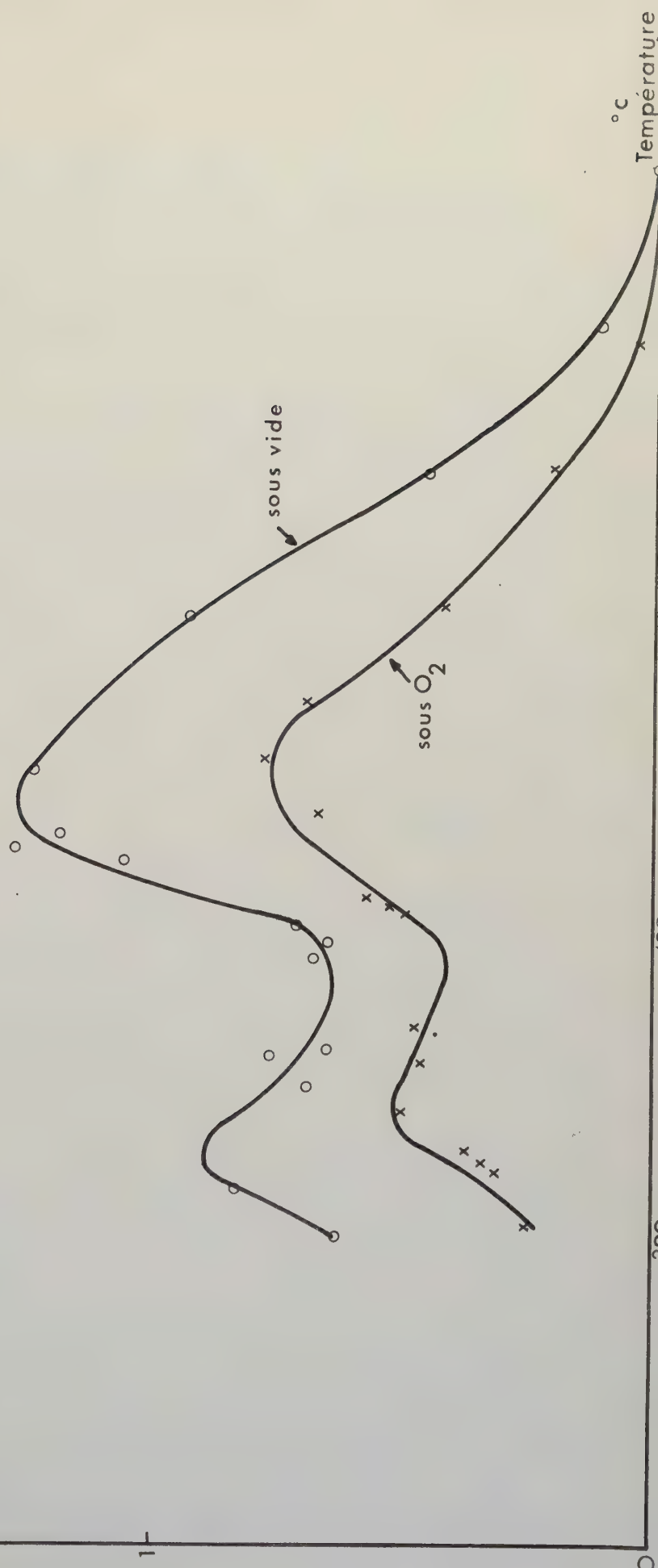
- à 250°C environ, l'eau moléculaire est totalement éliminée, ce qui correspond au premier maximum.

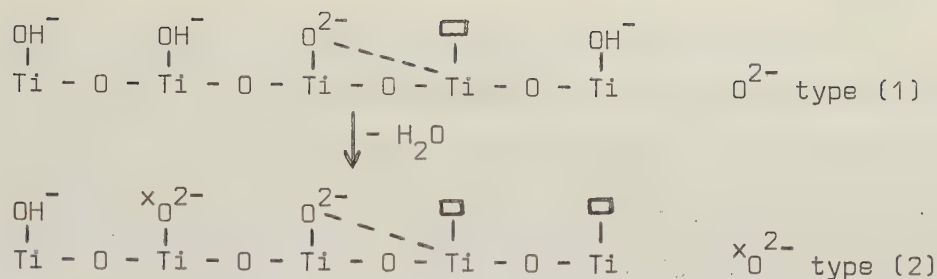
- la déshydroxylation entre 2 OH $^-$ a lieu ensuite à des températures supérieures. Il existe plusieurs possibilités :



Evolution de la concentration en radicaux (TCNE)⁻ en fonction de la température d'activation sous vide ou sous oxygène (solide A).

figure V8

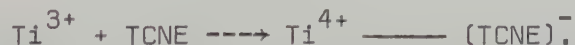




La déshydroxylation entre deux OH voisins conduit, d'abord, aux ions O^{2-} du type (1). Puis, à mesure que la température augmente, elle s'effectue entre des OH de plus en plus éloignés et donne les ions O^{2-} du type (2), dont le degré de coordination est d'autant plus faible que la température de déshydroxylation est élevée. Ces deux types d'ions O^{2-} possèdent des propriétés différentes. En effet, on sait que la réaction $\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{O}^- + \text{e}^-$ est exothermique (6,5 eV) en phase gazeuse ^(73a). L'ion O^{2-} en position réticulaire est stabilisé par le champ coulombien du réseau d'une manière qui dépend de son degré de coordination. Plus celui-ci est faible et plus la réaction précédente est facile. Ainsi les ions O^{2-} du type (2) sont moins stables que ceux du type (1) et réagiront les premiers, l'affinité électronique du TCNE étant alors suffisante pour arracher un électron aux ions O^{2-} de faible degré de coordination.

En conclusion, entre 250°C et 400°C la surface se déshydroxyle sans donner lieu à la formation d'ions O^{2-} actifs pour les réactions de transfert de charge. Vers 400°C environ, on observe une augmentation du nombre de radicaux $(\text{TCNE})^-$ qui correspond à la création des ions O^{2-} du type (2). La décroissance observée au-delà de 500°C environ provient de la diminution de surface du catalyseur (figure II-4).

Un traitement thermique préalable effectué sous vide exalte la concentration en radicaux $(\text{TCNE})^-$ formés (figure V-8). Cela s'explique par la formation d'ions Ti^{3+} produits par la réduction et actifs dans les réactions de transfert de charge :



Ainsi, quel que soit le traitement thermique les sites actifs dans les réactions de transfert de charge sont aux basses températures les ions OH^- et aux températures plus élevées les ions O^{2-} présentant un faible degré de coordination. Quand le traitement est effectué sous vide, les ions Ti^{3+} , créés par la réduction, viennent s'ajouter aux sites précédents.

En relation avec le schéma d'adsorption proposé dans le cas du TNB, on peut conclure que les complexes de transfert de charge s'adsorbent faiblement sur les sites superficiels OH^- quand la température d'activation est inférieure à 400°C environ. Par contre, leur adsorption est beaucoup plus forte sur les ions O^{2-} de faible degré de coordination et les ions Ti^{3+} , quand la température d'activation est supérieure à 400°C .

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons essayé de montrer que les possibilités qu'offrait la résonance paramagnétique électronique dans le domaine de la catalyse, en particulier pour déterminer la nature et l'environnement des espèces paramagnétiques. Celles-ci peuvent être, par exemple, des défauts créés par irradiation ou par traitement thermique, ou encore des espèces adsorbées.

Nous avons, tout d'abord, effectué une synthèse des conceptions utilisées pour interpréter les spectres de RPE que donnent les solides divisés, spectres plus complexes que ceux des monocristaux.

Puis, après avoir décrit la préparation et les propriétés d'un bioxyde de titane amorphe et hydraté, nous avons défini, après quelques essais préliminaires, les conditions standards qui fournissent des échantillons de composition chimique et structure cristalline reproductibles. Les essais préliminaires nous ont, de plus, conduit à mettre au point des dispositifs spéciaux pour éviter toute pollution des échantillons avant introduction dans la cavité du spectromètre et pour réaliser des adsorptions et désorptions à diverses températures et pressions dans cette cavité.

L'étude des défauts créés par réduction du bioxyde de titane a ensuite été abordée. A l'aide de différents modes de traitement thermique, nous avons montré, expérimentalement, qu'une réduction partielle engendre outre des lacunes d'oxygène, trois types de défauts :

- des espèces hydrocarbonées, provenant d'hydrocarbures chimisorbés par le solide lors de sa préparation et du stockage.
- des ions Ti^{3+} appartenant au réseau de l'anatase.
- des ions Ti^{3+} appartenant au réseau du rutil.

Dans le but d'étayer ces attributions, nous avons été amenés à proposer une méthode originale pour déterminer la forme et la largeur des raies individuelles dans les spectres de poudres. Nous avons ensuite calculé, à l'aide de la méthode des perturbations et de l'Hamiltonien de spin de Pryce ⁽¹⁸⁾, les expressions théoriques des composantes du tenseur g pour différentes symétries de l'environnement de l'ion Ti^{3+} . Le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu quand :

- les ions Ti^{3+} , appartenant au réseau de l'anatase, se trouvent dans une symétrie O_{2d} c'est-à-dire soit en position réticulaire au centre d'un tétraèdre constitué par les ions O^{2-} et déformé tétragonalement, soit dans une des positions interstitielles possibles.

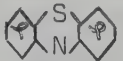
- les ions Ti^{3+} , appartenant au réseau du rutil, sont placés dans une symétrie tétragonale soit en position réticulaire au centre de la base d'une pyramide formée par les ions O^{2-} , soit en position interstitielle.

L'étude de l'adsorption d'oxygène à $-190^{\circ}C$ montre que, pour une température de traitement préalable sous vide égale à $300^{\circ}C$, il se forme deux types d'ions O_2^- , reliés aux deux types d'ions Ti^{3+} précédemment définis. Toutefois, la formation de ces espèces O_2^- étant reliée à la présence de lacunes anioniques il semble peu probable que les ions Ti^{3+} soient en position interstitielle. Les niveaux d'énergie de ces deux types d'ions O_2^- ainsi que les modèles d'adsorption sont déterminés à l'aide des composantes du tenseur g et de la théorie des groupes. La présence de deux types d'ions O_2^- a été confirmé par une étude cinétique de l'adsorption d'oxygène à $-190^{\circ}C$.

Pour des températures de traitement thermique sous vide supérieures à $500^{\circ}C$ environ, il se forme une seule espèce oxygénée O^- reliée à la phase rutil. Le modèle d'adsorption et les niveaux d'énergie sont déterminés comme précédemment. Enfin quelle que soit la température de traitement thermique préalable sous vide, une adsorption de SO_2 conduit à la forme paramagnétique SO_2^- .

Les ions Ti^{3+} sont créés, par réduction sous vide, d'abord à la surface puis plus profondément à l'intérieur du solide, ce qui explique la différence de leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène ou du gaz sulfureux.

L'étude des réactions de transfert de charge a été faite à partir des spectres obtenus après adsorption de molécules organique, donneurs ou accepteurs d'électron, sur le bioxyde de titane activé à différentes températures sous vide ou sous oxygène.

Le premier groupe de ces molécules ne donne lieu à aucune réaction. Cependant, dans le cas de la phénothiazine et de la diphenylamine, il se forme des radicaux si l'on effectue, préalablement à la réaction, une adsorption d'oxygène sur le solide. On observe ainsi des structures hyperfines caractéristiques des radicaux :  et $\varphi_2N^{\cdot}$. Dans ce dernier cas, la densité électronique sur les atomes de carbone et d'azote a été calculée.

Le deuxième groupe conduit, après adsorption sur TiO_2 réduit ou activé sous oxygène, à des complexes de transfert de charge négatifs caractérisés par leurs spectres. Une étude théorique a été effectuée dans le cas des radicaux $(\text{TNB})\cdot^-$, qui donnent des spectres à structure hyperfine. Cette étude permet d'expliquer l'allure du spectre expérimental, provenant d'une anisotropie du facteur g et de la présence de structures hyperfine isotrope et anisotrope. Elle permet de rendre compte également de la manière dont est adsorbée la molécule de TNB ainsi que de la force du site adsorbant.

Ceci permet de conclure que les complexes de transfert de charge s'adsorbent faiblement sur les sites superficiels OH^- quand le bioxyde de titane est activé sous vide à une température inférieure à 400°C environ. Par contre, leur adsorption est beaucoup plus forte sur les ions O^{2-} de faible degré de coordination et les ions Ti^{3+} pour une température d'activation sous vide supérieure à 400°C . Quand le solide est traité sous oxygène on observe les mêmes phénomènes sauf en ce qui concerne les ions Ti^{3+} qui ne sont pas créés.

Ces résultats ont été obtenus, pour la plupart, en utilisant la théorie du champ cristallin (chapitre III, IV). Si celle-ci permet de rendre compte, avec une bonne approximation, des phénomènes dans le cas des liaisons ioniques elle s'avère cependant inadaptée pour le traitement des liaisons purement covalentes. Il semble donc intéressant d'envisager, dans le prolongement de ce travail, l'emploi de la théorie des orbitales moléculaires pour déterminer l'influence de la covalence sur les phénomènes observés,

L'étude des structures hyperfines (chapitre V) est une autre perspective d'avenir, dans le domaine de la catalyse, car elle semble un outil puissant pour connaître d'une part la nature des complexes de transfert de charge mais aussi la façon dont ils sont adsorbés à la surface des catalyseurs.

Enfin, l'utilisation d'oxydes dopés ou de nature différente peut constituer une autre voie d'étude intéressante pour connaître, en particulier, l'influence de la covalence, mais aussi pour mieux comprendre les facteurs intervenant dans la réactivité des solides.

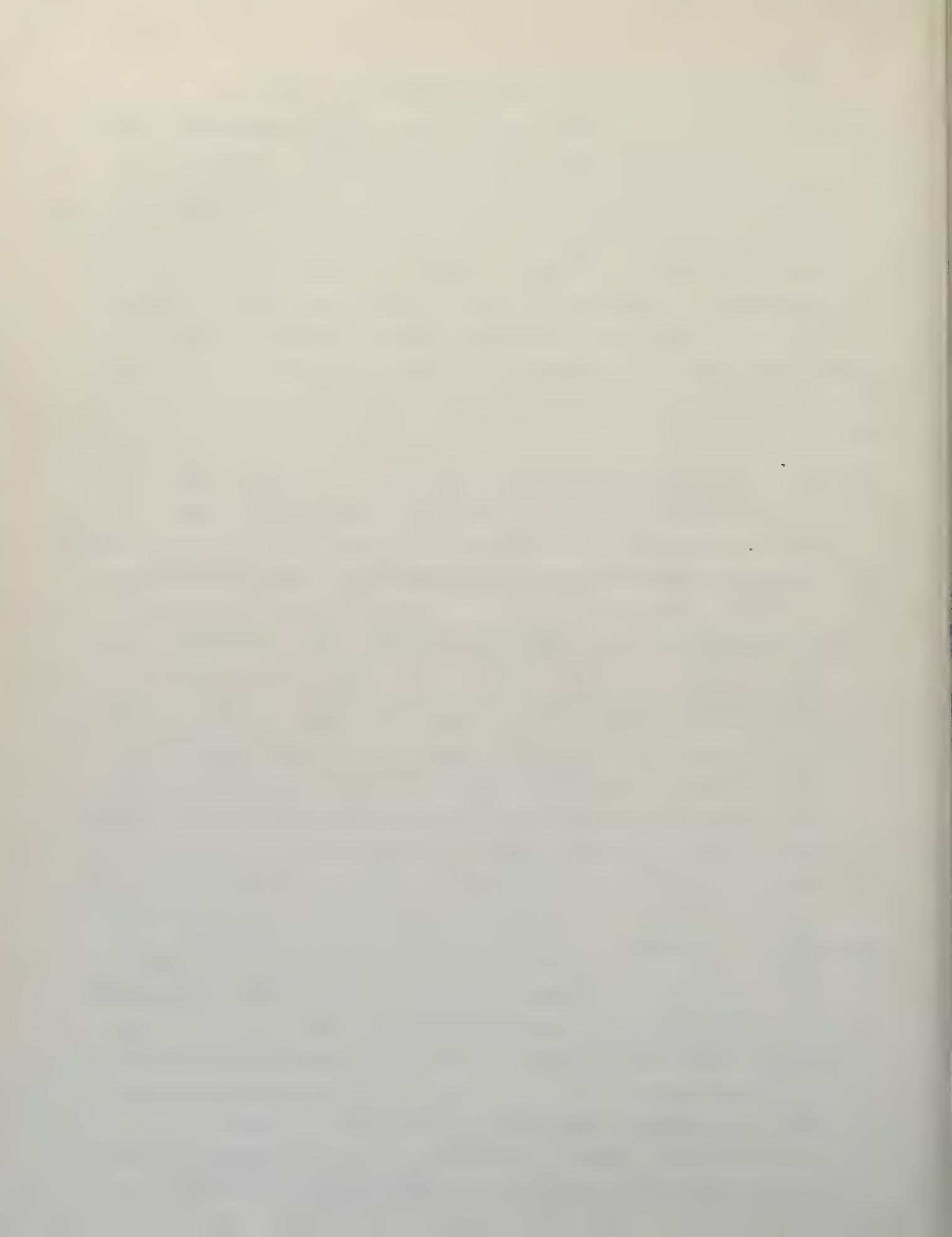
BIBLIOGRAPHIE

- (1) T. KUBO et H. TANIGUCHI, J. Chem. Soc. Japan, 60, 1255, 1957.
- (2) a) M. CHE, J. VEDRINE et C. NACCACHE, J. Chim. Phys., ~~à paraître~~. 66, 579, 1969
b) M. BERSOHN et J.C. BAIRD, "An introduction to E.P.R.", Benjamin inc., New York, 1966.
C.P. POOLE, "Electron Spin Resonance", Intersc. Publ., New York, London, 1967.
H.M. ASSENHEIM, "Introduction to E.S.R.", Hilger and Watts, London, 1966.
P.B. AYSCOUGH, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen, London, 1967.
M. CHE et J. VEDRINE, Chimie Moderne, 81, 231, 1967.
- (3) P.A.M. DIRAC, "Quantum Mechanics", Oxford Univ. Press, London, p.266, 1958.
- (4) W. HEISENBERG, Z. Physik, 43, 172, 1927.
- (5) D.J.E. INGRAM, "Free Radicals as studied by E.S.R.", Butterworths Sc. Publ., London, p.121, 1958.
- (6) R. KRONIG, Physica, 6, 33, 1939.
- (7) J. PESCIA, J. Phys., 27, 782, 1966.
- (8) R.L. ORBACH, Proc. Roy. Soc., A264, 458, 1961.
- (9) P.L. SCOTT et C.D. JEFFRIES, Phys. Rev., 127, 32, 1962.
- (10) A. CARRINGTON et A.D. Mc LACHLAN, "Introduction to magnetic resonance" HARPER and ROW, New York, p.26, 1967.
- (11) J.F. NYE, "Physical Properties of crystals", Oxford Univ. Press, London, 1957.
- (12) B. BLEANEY, Phil. Mag., 42, 441, 1951.
- (13) a) R.H. SANDS, Phys. Rev., 99, 1222, 1955.
b) F.K. KNEUBÜHL, J. Chem. Phys., 33, 1074, 1960.
- (14) Ya.S. LEBEDEV, Zh. Strukt. Khimii, 4, 19, 1963.
- (15) J.W. SEARL, R.C. SMITH et S.J. WYARD, Proc. Phys. Soc., (London), A78, 1174, 1961.
- (16) M. CHE, J. DEMARQUAY et C. NACCACHE, à paraître.
- (17) Une liste des principaux travaux est donnée dans la référence 2a et par : J.A. IBERS et J.D. SWALEN, Phys. Rev., 127, 1914, 1962.

- (18) M.H.L. PRYCE, Proc. Phys. Soc., (London), A63, 25, 1950.
Nuovo Cimento, 6, 817, 1957.
- (19) E. WIGNER, Z. Physik, 43, 624, 1927.
- (20) J. BECQUEREL, Z. Physik, 58, 205, 1929.
- (21) H. BETHE, Ann. Physik, 3, 133, 1929.
- (22) a) J.S. GRIFFITH, "The theory of transition metal ions", Cambridge Univ. Press, p.122, 1964.
b) Ibid, p.125.
- (23) C.J. BALLHAUSEN, "Introduction to ligand field theory", Mc Graw Hill, New York, p.64, 1962.
- (24) Ibid, p.13.
- (25) J. ZITKOVA, K. ZDANSKY et Z. SROUBEK, Czech. J. Phys., B.17, 636, 1967.
- (26) V.B. KAZANSKY, Kin. i Kat., 8, 1125, 1967.
- (27) R.D. IYENGAR, M. CODELL, J.S. KARRA et J. TURKEVICH, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5055, 1966.
- (28) a) W.H. BAUR, Acta Cryst., 9, 515, 1956.
b) D.T. CROMER et K. HERRINGTON, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4708, 1955.
- (29) R.D. SHANNON, J. Appl. Phys., 35, 3414, 1964.
- (30) D.R. KENNEDY, M. RITCHIE et J. Mc KENZIE, Trans. Faraday Soc., 54, 119, 1958.
- (31) J.C. GUICHARD, Chim. Anal., 3, 145, 1965.
- (32) LU TUN SIN et V.L. RAPOPORT, Vest. Len. Univ., 10, 45, 1966.
- (33) M. TEKIZ et C. LEGRAND, C.R. Ac. Sc., 261C, 3619, 1965.
- (34) a) J. LONG, Thèse Lyon, p.114, 1964.
b) J. LONG et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 2625, 1965.
- (35) T. IIDA, K. YAMOOKA, S. NOZIRI et H. NOZAKI, J. Chem. Soc., Japan, 69, 2087, 1966.
- (36) J. LONG et S.J. TEICHNER, Rev. Hautes Temp., 2, 47, 1965.
- (37) C. NACCACHE, Y. KODRATOFF, R.C. PINK et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 63, 341, 1966.
- (38) J. YAHIA, Phys. Rev., 130, 1711, 1963.
- (39) T. HURLEN, Acta Chem. Scand., 13, 365, 1959.
- (40) a) K. HAUFFE, Reaktionen in und an Festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
b) K. HAUFFE, H. GRUNEWALD et R. TRÄNKLER-GREESE, Z. Electrochem., 56, 937, 1952.

- [41] P.F. CHESTER, J. Appl. Phys., 32, 2233, 1961.
- [42] P. KOFSTAD, J. Phys. Chem. Solids., 23, 1579, 1962.
- [43] M.E. STRAUMANIS, T. EJIMA et W.J. JAMES, Acta Cryst., 14, 493, 1961.
- [44] J. LONG, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Rev. Hautes Temp. 2, 163, 1965.
- [45] D.E.G. AUSTEN, D.J.E. INGRAM et J.G. TAPLEY, Trans. Faraday Soc., 54, 400, 1958.
- [46] D.J.E. INGRAM, "Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies", Butterworths Sc. Publ., London, p.93, 1955.
- [47] M. CHE, C. NACCACHE, B. IMELIK et M. PRETTRE, C.R. Ac. Sc., 264C, 1901, 1967.
- [48] A.I. MASCHENKO, G.B. PARIISKY et V.B. KAZANSKY, Kin. i Kat., 8, 853, 1967.
- [49] J. DEMARQUAY et J. FRAISSARD, J. Chim. Phys., 63, 1156, 1966. .
- [50] a) P.B. AYSCOUGH, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen, London, p.116, 1967.
b) Ibid., p.21.
- [51] C.P. POOLE Jr., E.N. DICARLO, C.S. NOBLE, J.F. ITZEL Jr., et H.H. TOBIN, J. Catalysis, 4, 518, 1965.
- [52] V.B. KAZANSKY, D.V. NIKITINA, G.B. PARIISKY et V.F. KISELEV, Dokl. Akad. Nauk., 151, 369, 1963.
- [53] P.F. CORNAZ, J.H.C. VAN HOOFF, F.J. PLUIJM et G.C.A. SCHUIT, Disc. Faraday Soc., 41, 290, 1966.
- [54] Mc WEENY "Symmetry, An introduction to group Theory" Pergamon Press, London 1963.
- [55] L.E. ORGEL, "Chimie des métaux de transition", Dunod, Paris, p.17, 1964.
- [56] L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd edition, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, p.98, 1960.
- [57] P. MERIAUDEAU, Communication Personnelle.
- [58] H.J. GERRITSEN et E.S. SABISKY, "Paramagnetic Resonance", W. Low, Academic Press, New York, London, p.6, 1963.
- [59] G. PERNY et R. LORANG, J. Chim. Phys., 63, 836, 1966.
- [60] C.P. SLICHTER, "Principles of magnetic Resonance", Harper and Row, New York, p.214, 1963.
- [61] a) J. VEDRINE, Thèse, Lyon, 1968.
b) J.E. WERTZ, J.W. ORTON et P. AUZINS, Disc. Faraday Soc., 31, 140, 1961.
- [62] C. JACCARD, Phys. Rev., 124, 60, 1961.
- [63] E.V. BARANOV, V.E. Kholmogorov et A.N. TERENCEV, Dokl. Akad. Nauk., 146, 125, 1962.

- [64] Y. FUJITA et T. KWAN, Shokubaï (Catalyst), 5, 206, 1963.
- [65] R.J. KOKES, Proceedings of the 3rd Int. Congress on Catalysis, North Holland Publishing Co, Amsterdam, p.484, 1965.
- [66] J.H. LUNSFORD et J.P. JAYNE, J. Chem. Phys., 44, 1487, 1966.
- [67] M. CHE, C. NACCACHE et B. IMELIK, Bull. Soc. chim., ~~à paraître~~. 4791, 1969
- [68] J.M. SANCIER, J. Catalysis, 5, 314, 1966.
- [69] K.M. SANCIER et T. FREUND, J. Catalysis, 3, 293, 1964.
- [70] M. CHE, C. NACCACHE et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 65, 1301, 1968.
- [71] V. GRIGNARD, "Chimie Organique", Masson, Paris, p.427, 1958.
- [72] J. PANNELL, Mol. Phys., 5, 291, 1962.
- [73] a) E.R.S. WINTER, Adv. Catalysis, 10, 196, 1958.
b) F.A. ELDER, D. VILLAREJO et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys., 43, 758, 1965.
- [74] J.H. LUNSFORD et J.P. JAYNE, J. Phys. Chem., 69, 2182, 1965.
- [75] M. SEDAKA et T. KWAN, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1414, 1965.
- [76] N.D. MISCHENKIN, A.N. MASCHENKO, V.B. KAZANSKY, Kin. i Kat., 8, 1363, 1967.
- [77] D.J.E. INGRAM, "Free Radicals as studied by E.S.R.", Butterworths Sc. Publ., London, p.210, 1958.
- [78] T.I. BARRY et F.S. STONE, Proc. Roy. Soc., A335, 124, 1960.
- [79] G.K. BORESKOV, Disc. Faraday Soc., 41, 263, 1966.
- [80] K. HIROTA et M. CHONO, J. Catalysis, 3, 196, 1964.
- [81] M. CHE et C. NACCACHE, Bull. Varian, 2, 1, 1968.
- [82] W. KÄNZIG et M.H. COHEN, Phys. Rev. Letters, 3, 509, 1959.
- [83] P.H. KASAI, J. Chem. Phys., 43, 3322, 1965.
- [84] J. VEDRINE, G. DALMAI et B. IMELIK, Bulletin Colloque Ampère, à paraître.
- [85] M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE, à paraître.
- [86] M.J. BLANDAMER, L. SHIELDS, M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc., 4352, 1964.
- [87] A.I. MASCHENKO, G.B. PARIISKY et V.B. KAZANSKY, Kin. i Kat., 8, 704, 1967.
- [88] S.B. BARNES et M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc., (A), 66, 1966.
- [89] A.J. TENCH et R.L. NELSON, Trans. Faraday Soc., 63, 2254, 1967.
- [90] Y. KODRATOFF, C. NACCACHE et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 65, 562, 1968.
- [91] H.M. Mc CONNELL, J. Chem. Phys., 24, 764, 1956.
- [92] H.M. ASSENHEIM, "Introduction to E.S.R.", Hilger and Watts, London, p.29-35, 1966.
- [93] S.M. BLINDER, J. Chem. Phys., 33, 748, 1960.
- [94] J.R. MORTON, Chem. Rev., 453, 1964.
- [95] S.H. GLARUM et J.H. MARSHALL, J. Chem. Phys., 41, 2182, 1964.
- [96] M. PRIMET, P. PICHAT et M.V. MATHIEU, à paraître.



Deuxième Thèse

Température de spin en résonance
magnétique nucléaire

Vu ;

es Membres du Jury

M. PRETTRE

J. JANIN

S.J. TEICHNER

B. IMELIK

P. AVERBUCH

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et approuvé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 NOV. 1968 1968

Le Recteur

P. LOUIS

